

Е. В. Иванов

ДИФфуЗИОННО-КОНВЕКТИВНОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ В АППАРАТАХ С ИНТЕНСИВНЫМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ

Предложены математические модели процесса экстрагирования целевых компонентов из пористых частиц под действием импульсов давления на их поверхности, а также из частиц с бидисперсной пористой структурой и различными коэффициентами массопереноса в крупных и мелких порах.

Е. Ivanov

DIFFUSIVE-CONVECTIVE EXTRACTION IN APPARATUSES WITH INTENSIVE HYDRODYNAMIC CONDITIONS

The mathematical models of target constituents extraction from porous particles under impulses of pressure on their surface are suggested. The case of particles with bidespersed porous structure and different mass transfer coefficients in large and small pores is also analysed.

Основным гидромеханическим направлением интенсификации процесса экстрагирования целевых компонентов (ЦК) из пористых частиц является частичная замена диффузионного массопереноса в частицах на конвективный (фильтрационный). Как правило, он инициируется в крупных порах в результате наложения на перерабатываемую суспензию низкочастотных колебаний давления, под действием импульсов давления вблизи поверхности частиц или в результате их механической деформации.

В настоящее время достаточно подробно разработаны только диффузионные модели извлечения [1, 2]. В ряде случаев исследователи, признавая наличие конвективной составляющей массопереноса, для описания кинетики экстрагирования используют диффузионные модели, заменяя в них коэффициенты молекулярной диффузии на коэффициенты эффективной диффузии [3–7]. Подобный подход не учитывает реальных закономерностей процесса, поскольку извлечение ЦК из мелких пор, количество которых многократно превышает количество крупных пор, осуществляется исключительно молекулярной диффузией. В целом механизм экстрагирования в аппаратах с интенсивным гидродинамическим режимом можно назвать диффузионно-конвективным.

Р. Ш. Абиевым и Г. М. Островским [8, 9] исследован процесс экстрагирования из тел с бидисперсной пористой структурой при осциллирующем движении экстрагента в крупных порах. Однако, поскольку задача решалась численным методом, полученные результаты носят частный характер.

Целью данной работы стала разработка математических моделей процесса экстрагирования ЦК из пористых частиц при наличии в них конвективного массопереноса.

Процесс экстрагирования в аппаратах с активным гидродинамическим воздействием на пористые частицы протекает в несколько стадий. На начальной стадии экстрагент под действием капиллярных сил проникает в крупные поры и растворяет содержащийся в порах и вокруг них ЦК. Скорость процесса лимитируется скоростью фильтрационного вытеснения раствора из пор в основной (внешний) объем жидкости. В дальнейшем эту стадию будем называть гидравлической. На второй — диффузионно-конвективной стадии — скорости диффузии ЦК в транспортные поры и удаления ЦК из пор сопоставимы. На третьей — диффузионной стадии — скорость процесса лимитируется скоростью молекулярной диффузии ЦК из глубины пористой частицы к транспортным порам.

Ниже предлагаются математические модели основных стадий процесса экстрагирования и проводится их сопоставление с экспериментальными данными.

Математическая модель гидравлической стадии

Математическая модель гидравлической стадии была разработана на основе анализа движения экстрагента, содержащего ЦК, в единичной транспортной поре, пронизывающей частицу, под действием импульсов давления на ее поверхности частицы [10]. На рис. 1, *а* наличие ЦК в экстрагенте отмечено штриховкой. Устья поры выходят на поверхность частицы и контактируют с экстрагентом, не содержащим ЦК.

После воздействия первого единичного импульса давления — например, в результате схлопывания кавитационного пузырька вблизи устья поры — жидкость «проталкивается» сквозь нее, при этом удаляется объем экстрагента с ЦК, равный V_1 (рис. 1, *б*); часть поры, где отсутствует целевой компонент, не заштрихована.

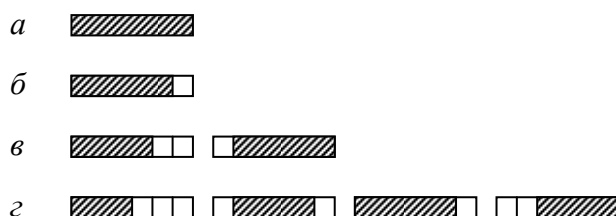


Рис. 1. Перемещение экстрагента в поре при воздействии импульсов давления

Далее считалось, что все импульсы давления одинаковы, и равны средне-статистическому импульсу давления, а вероятность их возникновения как у ле-

вого, так и у правого устья поры одинакова. Второй импульс давления может возникнуть как на правом, так и на левом отверстии поры. Поэтому возможны два «состояния» поры (рис. 1, в). В первом случае извлекается объем экстрагента с ЦК V_1 , во втором — ничего не извлекается: столбик экстрагента просто перемещается по поре. Таким образом, среднее количество извлеченного вещества при воздействии одного импульса давления составляет $V_1/2$.

После возникновения очередного, третьего, импульса давления возможны четыре состояния поры. Два из них приводят к выделению ЦК; два других неэффективны (рис. 1, г). Таким образом, в среднем на один импульс давления выделяется объем жидкости с ЦК, равный $V_1/2$.

Рассмотрение состояний поры при последующих воздействиях показывает, что на m и $m + 1$ -м этапе ($m \geq 2$) выделяется одинаковое количество экстрагента с ЦК. Поэтому при выводе общей формулы целесообразно нумеровать пары (2, 3), (4, 5), (6, 7) ... значениями $n = 1, 2, 3, \dots$ соответственно. Можно подсчитать, что средний объем экстрагента с ЦК, выделенный в состоянии n и равный $V(n)$, имеет следующие значения:

$$\begin{aligned} n=1: & \quad V(1)/V_1 = 1/2, & n=2: & \quad V(2)/V_1 = 3/8, \\ n=3: & \quad V(3)/V_1 = 5/16, & n=4: & \quad V(4)/V_1 = 35/128. \end{aligned}$$

Указанная последовательность обобщается формулой

$$V(n)/V_1 = (-1)^n \binom{-1/2}{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)}, \quad (1)$$

где Γ — гамма-функция, n — номер пары на m и $m+1$ этапе.

Объем экстрагента с ЦК, выделенный после воздействия n -й пары, вдвое больше. Поэтому из выражения (1) получаем

$$V(n)/V_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)}, \quad (2)$$

Общий объем экстрагента с ЦК, выделенный после воздействия первого и последующих N пар импульсов давления $Q(N)$ получается суммированием выражения (2).

$$Q(N)/V_1 = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^N \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)}. \quad (3)$$

Формула (3) замечательна тем, что зависимость от характеристик системы (размер пор, извилистость, вязкость экстрагента и т. д.) и характеристик воздействия (интенсивность импульса давления) включена в единственный параметр V_1 , а относительное количество выделенного экстрагента с ЦК определяется алгебраическим выражением. Следует оговориться, что сделанный вывод подразумевает пору бесконечной длины. Поэтому в реальных условиях формулы

(1)–(3) справедливы лишь до момента, когда объем Q не превышает объема капилляра:

$$Q(N) \leq \pi d^2 l / 4, \quad (4)$$

здесь l — длина капилляра, м; d — его диаметр, м.

Преобразуем выражение (3) к форме, удобной для практического использования, имея в виду, что число N достаточно велико. При этом суммирование можно заменить интегрированием так, что

$$Q(N)/V_1 \approx 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_1^N \frac{\Gamma(z+1/2)}{\Gamma(z+1)} dz, \quad N \gg 1. \quad (5)$$

Используя приближенное выражение для гамма-функции, после упрощений для $N \gg 1$ имеем

$$Q(N)/V_1 \approx 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_1^N \frac{dz}{\sqrt{z}} \approx 1 + \frac{4}{\sqrt{\pi}} (\sqrt{N} - 1) \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{N}. \quad (6)$$

На практике часто оказывается, что число пар импульсов давления n мало, при этом формула (6) не применима. Основная погрешность происходит от замены суммирования (3) интегрированием (5). При малых n зависимость (1) хорошо аппроксимируется степенной функцией

$$V(n)/V_1 = an^{-k}, \quad (7)$$

где при $1 \leq n \leq 10$ имеем $a = 0,505$, $k = 0,466$; при $N \rightarrow 10\,000$, $k \rightarrow 0,5$.

Среднеквадратичное отклонение значений по формуле (7) от значений по формуле (2) составляет $\sigma^2 = 1,21 \cdot 10^{-5}$.

Число пар ударов n и N являются случайными функциями времени. В стационарном режиме экстрагирования среднее значение n (обозначим его \bar{n}) пропорционально продолжительности процесса t :

$$\bar{n} \sim t. \quad (8)$$

Соответственно для среднего значения N можно записать

$$\bar{N} \sim t. \quad (9)$$

Зависимость $V(n)/V_1$ по существу является скоростью удаления экстрагента из поры $V(t)/V_1$ в момент времени t , соответствующего \bar{n} . Из вышесказанного следует, что

$$V(t)/V_1 \sim 1/\sqrt{t}. \quad (10)$$

Величина $V(t)/V_1$ пропорциональна скорости извлечения ЦК, поэтому

$$\frac{d\mu}{dt} \sim 1/\sqrt{t},$$

где μ , % или доли единицы, — выход ЦК в извлечение.

В диффузионной теории экстрагирования установлено, что поток растворенного вещества q из одиночного капилляра и из пористого полуограниченного тела рассчитывается по зависимостям, аналогичным (10):

$$q(t) \sim 1/\sqrt{t}. \quad (11)$$

Однако в выражении (10) коэффициент пропорциональности определяется гидродинамическими условиями проведения процесса (через V_1), а в (11) — коэффициентом молекулярной диффузии.

Общий объем выделившегося экстрагента, содержащего ЦК, $Q(N)$ пропорционален выходу ЦК в извлечение. С учетом (6) и (9) получаем $\mu \sim \sqrt{t}$.

Приравняв объем поры V_n объему экстрагента с ЦК, удаленному из поры [см. (6)], можно найти число пар ударов N^* , обеспечивающих полную замену экстрагента на «свежий», поступивший из основного объема жидкости

$$N^* \approx \frac{\pi V_n}{16 V_1^2}. \quad (12)$$

Иначе говоря, продолжительность экстрагирования $t_D \sim N^*$ до полной замены экстрагента в порах обратно пропорциональна V_1^2 :

$$t_D \sim 1/V_1^2. \quad (13)$$

Отсюда следует, что если интенсивность импульсов давления в устьях пор невелика (V_1^2 маленькая), то в середине капилляра (в центре частицы) экстрагент длительное время не вытесняется «свежим» экстрагентом из основного объема жидкости. Массоперенос ЦК из центральной части капилляра (частицы) к устьям поры (поверхности частицы) происходит только в результате конвективной и молекулярной диффузии. Для ускорения процесса извлечения ЦК необходимо либо увеличить интенсивность импульсов давления (увеличить V_1^2), либо перераспределить ЦК по длине капилляра (объему частицы).

Математические модели диффузионно-конвективной стадии

Нередко, когда более простые модели дают заметные расхождения с экспериментом, особенности массо- и теплопереноса, гидродинамики и химической кинетики удается объяснить с использованием модели тела, содержащего поры разных масштабов [11–18 и др.]. Ниже приводятся аналитические решения, описывающие кинетику экстрагирования ЦК из тел с бидисперсной пористой структурой и различными коэффициентами переноса в крупных и мелких порах.

Экстрагирование в полубесконечном теле

Рассмотрим систему каналов в полубесконечном теле. В полупространстве $x > 0$ имеются поры двух видов — крупные, выходящие на поверхность $x = 0$, и мелкие, соединяющиеся с крупными. Положим, что в начальный момент времени ($t = 0$) концентрация ЦК во всех порах одинакова и равна C_0 . Затем крупная пора «открывается» и начинается процесс экстрагирования в область $x < 0$, где концентрация ЦК принимается равной нулю не только при $t = 0$, но и во все последующие моменты времени.

Требуется найти зависимость потока ЦК в крупной поре при $x = 0$ как функцию времени.

Такая постановка задачи вовсе не предполагает, что каналы являются прямолинейными. И крупные, и мелкие поры могут быть как угодно искривлены. При этом координата x есть расстояние, отсчитываемое от сечения $x = 0$ вдоль крупного канала, а координата y — расстояние, отсчитываемое от крупного канала вдоль мелкой поры.

Заметим, что вместо поставленной выше задачи гораздо удобнее решать следующую, в математическом отношении эквивалентную. Положим, что в начальный момент времени ЦК находится в области $x < 0$ и имеет концентрацию C_0 , а в области $x > 0$ отсутствует. После открывания крупной поры начинается процесс пропитки. В силу линейности уравнений переноса, а также потому, что в них входят только производные от концентрации по координате и времени, зависимость потока ЦК в сечении $x = 0$ от времени для процесса пропитки будет такой же, как для процесса экстрагирования. Различие имеется только в направлении потока.

В основной части работы мы будем исследовать процесс пропитки, так как при этом начальные условия являются нулевыми; именно в этом случае можно использовать метод дробного дифференцирования [19], позволяющий определить поток ЦК на границе области без предварительного нахождения поля концентрации.

Процесс переноса ЦК в крупной поре будем описывать задачей

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - K_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) C_1 = -q(x, t), \quad (14)$$

$$C_1 = C_1(x, t), \quad x \in [0, \infty), \quad t \in (0, \infty),$$

$$C_1(0, t) = C_0 = \text{const}, \quad C_1(\infty, t) = 0, \quad C_1(x, 0) = 0. \quad (15)$$

Индекс «1» относится к крупным порам. Обозначение K вместо традиционного D для коэффициента переноса используется нами, чтобы избежать путаницы с постоянно используемым ниже дифференциальным оператором D . Кроме того, по крайней мере, в крупных порах коэффициент переноса не обязательно определяется молекулярной диффузией.

В уравнение (14), помимо обычных дифференциальных слагаемых, включен член q , описывающий «отток» вещества из крупных пор в мелкие. Займем-

ся его определением. Запишем уравнение переноса в мелкой поре вместе с соответствующими условиями:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - K_2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) C_2 = 0, \quad (16)$$

$$C_2 = C_2(y, t), \quad y \in [0, \infty), \quad t \in (0, \infty),$$

$$C_2(0, t) = C_1(x, t), \quad C_2(\infty, t) = 0, \quad C_2(y, 0) = 0. \quad (17)$$

Индекс «2» относится к мелким каналам.

Согласно работе [19], при нулевых начальных условиях на границе $y = 0$ выполняется соотношение

$$-K_2 \frac{\partial C_2}{\partial y} \Big|_{y=0} = \sqrt{K_2} D^{1/2} C_1(x, t), \quad (18)$$

связывающее значение функции и ее градиента.

Здесь $D^{1/2}$ — оператор производной порядка $1/2$. Напомним, что [19, 20]

$$\frac{d^\nu f(t)}{dt^\nu} = D^\nu f(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-\tau)^{-\nu} f(\tau) d\tau, \quad \nu < 1. \quad (19)$$

Используя соотношение (18), нетрудно найти выражение для $Q(x, t)$, входящее в уравнение (14). Положим, что площадь поперечного сечения мелких пор на границе с крупными составляет долю ε от площади крупного канала. Тогда, с использованием (18), получаем

$$q(x, t) = -K_2 \frac{\partial C_2}{\partial y} \Big|_{y=0} \cdot \frac{\pi d\varepsilon}{\pi d^2/4} = \frac{4\varepsilon}{d} \sqrt{K_2} D^{1/2} C_1(x, t), \quad (20)$$

где d — диаметр крупного канала.

Введя параметр $g = 4\varepsilon \sqrt{K_2}/d$ (имеющий размерность $c^{-1/2}$) и подставив выражение (20) в (14), получаем уравнение переноса в крупном канале

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + g \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - K_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) C_1 = 0, \quad C_1 = C_1(x, t). \quad (21)$$

Последнее не содержит переменной y и поэтому значительно удобнее для решения, нежели первоначальная сопряженная задача, описывающая процесс переноса в двух видах пор отдельно. Ниже мы будем решать уравнение (21) с условиями (15).

Определение потока на границе. Представим уравнение (21) в виде

$$\left(\sqrt{\frac{\partial}{\partial t} + g \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}}} - \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\sqrt{\frac{\partial}{\partial t} + g \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}}} + \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right) C_1 = 0. \quad (22)$$

Используя методику, изложенную в книге [19], можно показать, что для полубесконечной области $x \in [0, \infty)$ и нулевого начального условия достаточно рассмотреть уравнение, образованное правым множителем (22):

$$\left(\sqrt{\frac{\partial}{\partial t} + g \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}}} + \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right) C_1 = 0. \quad (23)$$

Записывая (23) при $x = 0$, сразу получаем операторное выражение для градиента концентрации у границы в виде

$$-\sqrt{K_1} \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = \sqrt{D + gD^{1/2}} C_0 = D^{1/2} \sqrt{1 + gD^{-1/2}} C_0. \quad (24)$$

Чтобы найти выражение для потока вещества F , обратимся к закону сохранения для элемента объема

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + g \frac{\partial^{1/2} C_1}{\partial t^{1/2}} + \frac{\partial F}{\partial x} = 0. \quad (25)$$

Первое слагаемое дает возрастание массы вещества в элементарном объеме, второе описывает «отток» в боковые каналы.

Замечание. Если в выражении (25) опустить второе слагаемое, то получим уравнение, определяющее поток только в главном канале (процесс лимитируется массопереносом в главном канале).

Сопоставляя (25) и (21), находим

$$F = -K_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}. \quad (26)$$

Подставляя сюда зависимость (24), получаем искомое выражение для потока вещества F_s через границу $x = 0$

$$F_s = \sqrt{K_1} \sqrt{D + gD^{1/2}} C_0. \quad (27)$$

На практике прямое измерение мгновенного значения потока $F_s(t)$ затруднительно. Непосредственно регистрируется только интегральная кривая $Q_s(t) = \int_0^t F_s(\tau) d\tau = D^{-1} F_s(t)$, дающая количество вещества, прошедшего через границу $x = 0$ к моменту времени t . Согласно выражению (27) имеем

$$Q_s = \sqrt{K_1} D^{-1} \sqrt{D + gD^{1/2}} C_0. \quad (28)$$

Остается реализовать оператор (28), т. е. привести его к форме, пригодной для вычислений. Используя разложение в биномиальный ряд по степеням оператора $D^{-1/2}$, находим

$$Q_s = \sqrt{K_1} \left(D^{-1/2} + \frac{1}{2} g D^{-1} - \frac{1}{8} g^2 D^{-3/2} + \frac{1}{16} g^3 D^{-2} - \frac{5}{128} g^4 D^{-5/2} - \dots \right) C_0. \quad (29)$$

Так как [19, 20]

$$D^\nu \cdot 1 = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} t^{-\nu}, \quad \nu < 1, \quad (30)$$

где Γ — гамма-функция, из (29) получаем решение, пригодное для практических вычислений при достаточно малых значениях комплекса $g\sqrt{t}$

$$\frac{Q_s(t)}{C_0} = 2\sqrt{\frac{K_1 t}{\pi}} \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} (g\sqrt{t}) - \frac{1}{12} (g\sqrt{t})^2 + \frac{\sqrt{\pi}}{64} (g\sqrt{t})^3 - \frac{1}{96} (g\sqrt{t})^4 - \dots \right]. \quad (31)$$

Асимптотическую зависимость для больших значений времени можно найти после разложения (28) в ряд по степеням $D^{1/2}$ [21]:

$$\begin{aligned} Q_s &= \sqrt{K_1 g} D^{-3/4} \sqrt{1 + (D^{1/2} / g)} C_0 \approx \\ &\approx \sqrt{K_1 g} \left(D^{-3/4} + \frac{1}{2g} D^{-1/4} - \frac{1}{8g^2} D^{1/4} + \frac{1}{16g^3} D^{3/4} - \dots \right) C_0, \quad t \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (32)$$

Используя (30), из (32) находим

$$\frac{Q_s(t)}{C_0} \approx \sqrt{K_1 g} t^{3/4} \left[\frac{1}{\Gamma(7/4)} + \frac{1}{2\Gamma(5/4)(g\sqrt{t})} - \frac{1}{8\Gamma(3/4)(g\sqrt{t})^2} + \frac{1}{16\Gamma(1/4)(g\sqrt{t})^3} - \dots \right], \quad (33)$$

$$g\sqrt{t} \rightarrow \infty$$

Согласно работе [21] нет гарантии, что последующие (не выписанные) члены ряда (33) достоверны, так как операция (19) определена только для $\nu < 1$. При $\nu > 1$ требуется специальное рассмотрение, которое мы не проводим, так как для целей нашей работы нет необходимости знать следующие члены разложения.

Обсуждение результатов. Основным качественным результатом проведенного анализа является следующий. Поток вещества на границе полубесконечного тела с разветвленной системой пор в каждый момент времени $t > 0$, больше, нежели в системе, где ответвления от основного канала отсутствуют [см. выражения (28) и (32)]. В связи с этим существенным образом изменяется закон массоотдачи при $t \rightarrow \infty$. Вместо обычной закономерности $Q_s \approx t^{1/2}$ имеем $Q_s \approx t^{3/4}$. На экспериментальной кривой $Q_s(t)$ должен быть «относительно

крутой» участок, который начинается с момента, определяемого равенством двух первых членов ряда (33):

$$t = \frac{1}{g^2} \left[\frac{\Gamma(7/4)}{2\Gamma(5/4)} \right]^2 \approx \frac{0,257}{g^2}. \quad (34)$$

Замечательно, что в формулу (34) не входит параметр K_1 .

Учет конечной длины транспортных пор

Положим, что крупная пора имеет длину l . На границе $x = l$ должно выполняться условие

$$\left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=l} = 0, \quad (35)$$

которое физически означает, что вещество не проникает через сечение $x = 0$.

Непосредственной проверкой можно убедиться, что уравнение (21) представимо в виде

$$\begin{aligned} & \left\{ \sqrt{D + bD^{1/2}} th \left[\frac{\sqrt{D + gD^{1/2}}}{\sqrt{K_1}} (l - x) \right] - \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right\} \times \\ & \times \left\{ \sqrt{D + gD^{1/2}} th \left[\frac{\sqrt{D + gD^{1/2}}}{\sqrt{K_1}} (l - x) \right] + \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right\} C_1 = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

В книге [19] показано, что диффузионный процесс в ограниченной области $x \in [0, l]$ при условии (35) и нулевом начальном условии полностью описывается уравнением, образованным правым множителем (36):

$$\left\{ \sqrt{D + gD^{1/2}} th \left[\frac{\sqrt{D + gD^{1/2}}}{\sqrt{K_1}} (l - x) \right] + \sqrt{K_1} \frac{\partial}{\partial x} \right\} C_1 = 0. \quad (37)$$

Записав (37) при $x = 0$, сразу получаем выражение для градиента концентрации на входе в транспортный канал, а также, согласно (26), — формулу для граничного потока:

$$F_s = \sqrt{K_1} \sqrt{D + gD^{1/2}} th \left(\frac{\sqrt{D + gD^{1/2}}}{\sqrt{K_1}} l \right) C_0. \quad (38)$$

При $l \rightarrow \infty$, когда $th(\dots) \rightarrow 1$, зависимость (38) переходит в (27).

Для выхода продукта к моменту времени t имеем выражение

$$Q_s = \sqrt{K_1} D^{-1} \sqrt{D + gD^{1/2}} th \left(\frac{\sqrt{D + gD^{1/2}}}{\sqrt{K_1}} l \right) C_0. \quad (39)$$

Чтобы получить расчетную формулу для малых значений t , необходимо формально положить в (39) $D \rightarrow \infty$ [21]. Мы не приводим соответствующего решения, так как оно достаточно громоздко, а для начальных моментов времени, когда влияние границы $x = l$ еще не сказывается, можно воспользоваться выражением (31). Для $t \rightarrow \infty$, напротив, получить расчетную формулу не представляет труда. Полагая формально $D \rightarrow 0$, произведем разложение гиперболического тангенса в степенной ряд:

$$Q_s = \sqrt{K_1} D^{-1} \left[\frac{D + gD^{1/2}}{\sqrt{K_1}} l - \frac{1}{3} \frac{(D + gD^{1/2})^2}{K_1^{3/2}} l^3 + \frac{2}{15} \frac{(D + gD^{1/2})^3}{K_1^{5/2}} l^5 - \dots \right] C_0.$$

Произведя переразложение по степеням оператора $D^{1/2}$, находим

$$Q_s = \left[l \cdot g D^{-1/2} + \left(l - \frac{l^3 g^2}{K_1} \right) - \left(\frac{2l^3 g}{3K_1} - \frac{2l^5 g^3}{15K_1^2} \right) D^{1/2} + \dots \right] C_0. \quad (40)$$

Используя (30), получаем расчетную формулу

$$\frac{Q_s(t)}{C_0} \approx l \cdot g \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} + \left(l - \frac{l^3 g^2}{K_1} \right) - \left(\frac{2l^3 g}{3K_1} - \frac{2l^5 g^3}{15K_1^2} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi t}} + \dots, \quad t \rightarrow \infty. \quad (41)$$

Последующие члены разложения (41), найденные данным способом, не достоверны, так как для их получения должна использоваться операция D^ν , $\nu \geq 1$, не определенная выше [21].

Обсуждение результатов. Сравнение (41) и (33) показывает, что учет конечного размера транспортной поры существенным образом меняет асимптотическую зависимость. Вместо $Q_s \sim t^{3/4}$ имеем $Q_s \sim t^{1/2}$.

Экстрагирование в полубесконечном теле.

Процесс лимитируется массопереносом в крупных порах

Если в выражении (25) опустить второе слагаемое, то получим уравнение

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} = 0. \quad (42)$$

Решение данной задачи приведено в работе [22]. При достаточно малых значениях комплекса $b\sqrt{t}$

$$\frac{Q_s(t)}{C_0} = 2\sqrt{\frac{K_1 t}{\pi}} \left[1 - \frac{\sqrt{\pi}}{4} (g\sqrt{t}) + \frac{1}{4} (g\sqrt{t})^2 - \frac{5\sqrt{\pi}}{64} (g\sqrt{t})^3 + \frac{7}{96} (g\sqrt{t})^4 - \dots \right]. \quad (43)$$

Для больших значений времени

$$\frac{Q_s(t)}{C_0} \approx \sqrt{\frac{K_1}{g}} t^{1/4} \left[\frac{1}{\Gamma(5/4)} - \frac{1}{2\Gamma(3/4)(g\sqrt{t})} + \frac{3}{8\Gamma(1/4)(g\sqrt{t})^2} \dots \right], \quad g\sqrt{t} \rightarrow \infty,$$

$$\Gamma(1/4) = 3,6256, \quad \Gamma(3/4) = 1,2254, \quad \Gamma(5/4) = 0,9064. \quad (44)$$

Согласно [21] нет гарантии, что последующие (не выписанные) члены ряда (44) достоверны, однако для целей данной работы нет необходимости знать следующие члены разложения.

Обсуждение результатов. Таким образом, если скорость процесса извлечения ЦК из пористого тела с бидисперсной структурой лимитируется массопереносом в крупных порах, то при $t \rightarrow \infty$ экстрагирование протекает иначе, чем в теле с однородной пористой структурой. Вместо обычной закономерности $Q_s \sim t^{1/2}$ имеем $Q_s \sim t^{1/4}$. Физически данное явление объясняется тем, что боковые поры «выравнивают» концентрацию в главном канале. Поток вещества на границе полубесконечного тела с разветвленной системой пор в каждый момент времени $t > 0$ меньше, нежели в системе, где ответвления от основного канала отсутствуют.

Математическая модель диффузионной стадии

Положим, что после завершения диффузионно-конвективной стадии содержание ЦК в транспортных порах близко к нулю. На третьей стадии идет диффузионный процесс, не связанный с фильтрационным движением экстрагента в порах. Моделью такого процесса естественно выбрать задачу о диффузии в бесконечном полом круговом цилиндре. Однако решение нестационарной задачи для кольцевой области чрезвычайно громоздко. Поэтому заменим реальную среду модельной, состоящей из чередующихся плоских слоев твердого тела и плоских пор. Через l обозначим среднее расстояние между плоскими порами.

Решение диффузионной задачи для плоского слоя (в отличие от цилиндрического) весьма просто [10]. Положим, что в момент $t = 0$ концентрация извлекаемого вещества в слое не зависит от координаты x и равна C_0 , а концентрация на границах ($x = 0, x = l$) равна нулю. Тогда локальный диффузионный поток через границу $x = 0$ дается выражением

$$K \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{4K}{l} C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{4\pi^2 K}{l^2} (n+1/2)^2 t \right], \quad (45)$$

здесь $K, \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент диффузии.

Качественная оценка показывает, что основное количество извлекаемого вещества покидает слой при достаточно больших значениях t . Поэтому в выражении (45) можно сохранить только первое слагаемое $n = 0$. Итак, имеем приближенное выражение

$$K \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{4K}{l} C_0 \exp \left(-\frac{\pi^2 K}{l^2} t \right). \quad (46)$$

Чтобы найти полный поток, необходимо умножить (46) на площадь поверхности поры S , а чтобы найти полное количество вещества, выделенное диффузией в поровое пространство $Q(\tau)$, необходимо проинтегрировать (46) в пределах $[0, t]$:

$$Q = S \frac{4lC_0}{\pi^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 K}{l^2} t\right) \right]. \quad (47)$$

Формула (47) дает завышенное значение потока, так как система пор была заменена слоем. Поэтому необходимо умножить (47) на безразмерный множитель $\chi < 1$, характеризующий «заполненность» слоя порами:

$$Q = S \chi \frac{4lC_0}{\pi^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 K}{l^2} t\right) \right]. \quad (48)$$

Множитель перед квадратными скобками в выражении (48) равен содержанию ЦК в частице до начала диффузионной стадии. Выражение в квадратных скобках формулы (48) является зависимостью доли извлеченного компонента от времени. Соответственно доля неизвлеченного компонента определяется соотношением

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \exp\left(-\frac{\pi^2 K}{l^2} t\right), \quad (49)$$

где \bar{C} — средняя концентрация ЦК в твердом пористом теле в момент времени t от начала диффузионной стадии.

Интересно сравнить модель диффузионной стадии (45)–(49) с моделью заключительной стадии (так называемой «регулярной») чисто диффузионного экстрагирования. Согласно последней при экстрагировании ЦК из пористых тел различной формы (шар, бесконечная пластина и цилиндр), начиная с некоторого момента времени, зависимость доли неизвлеченного компонента от времени определяется формулой

$$\frac{\bar{C}_D}{C_{0D}} = G \exp\left(-\lambda_1^2 \frac{K t_D}{R^2}\right), \quad (50)$$

где \bar{C}_D и C_{0D} — средние концентрации ЦК в частице соответственно в текущий и начальный моменты времени; G — коэффициент, зависящий от формы частицы, критерия Био и значения корня характеристического уравнения; R — радиус шара или цилиндра либо половина толщины пластины; t_D — общая продолжительность процесса; λ_1 — корень характеристического уравнения [1, 2].

Формулы (49) и (50) формально похожи, но входящие в них параметры, кроме коэффициентов диффузии D , существенно отличаются. В (49) входят продолжительность диффузионной стадии t и расстояние между порами l , а в (50) — радиус частицы R (либо половина толщины пластины) и общая продолжительность процесса t_D , причем $t_D \gg t$ и $R \gg l$.

Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными

Полученные теоретические результаты были сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике экстрагирования ЦК (биологически активных веществ) из растительного сырья, опубликованными в печати [23–29], и данными, полученными в Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии (всего 91 кинетическая зависимость). Экстрагированию подвергалось растительное сырье различной анатомической структуры: кора дуба и раувольфии, листья софоры, галловые орешки, плоды боярышника, цветки бессмертника, корень солодки, трава зверобоя, зубровки и горицвета. Процесс извлечения ЦК осуществлялся в пульсационных и роторно-пульсационных аппаратах, в аппаратах с тихоходной и быстроходной мешалкой, в аппаратах вакуумного кипения и вакуумосциллирующего режима, в электроразрядных аппаратах и в аппаратах с наложением на перерабатываемую суспензию электрического поля и низкочастотных механических колебаний, в планетарных аппаратах и в аппаратах с шестеренным гомогенизатором.

Величины $Q(N)$ и Q_S пропорциональны выходу ЦК в извлечение (отношению содержания ЦК в экстракте к его содержанию в исходном сырье), поэтому экспериментальные данные аппроксимировались формулами

$$\mu = b_1\theta^{1/2}, \quad (51)$$

$$\mu = a_2 + b_2\theta^{1/4} \quad (52)$$

$$\mu = a_3 + b_3\theta^{3/4}, \quad (53)$$

$$\mu = a_4 + b_4\theta^{1/2}, \quad (54)$$

где μ — выход ЦК в извлечение, %; $a_2, a_3, a_4, b_1, b_2, b_3, b_4$ — эмпирические коэффициенты; θ — безразмерное время, равное отношению текущего времени экстрагирования к времени достижения кажущегося равновесия.

На рис. 2 приведены частоты получения удовлетворительных (со среднеквадратической ошибкой менее 2,5%) аппроксимаций (51)–(54) в зависимости от безразмерного времени экстрагирования. Площади под кривыми 1–4 характеризуют долю экспериментальных данных (суммарно от числа кинетических кривых и времени экстрагирования), которые удовлетворительно описываются формулами (51)–(54). Они равны: под кривой 1 — 0,82, под кривой 2 — 0,52, под кривой 3 — 0,62, под кривой 4 — 0,67. Коэффициенты корреляции между значениями на кривых составляют: $r_{1,2} = -0,47$, $r_{1,3} = 0,92$, $r_{1,4} = 0,82$, $r_{2,3} = -0,78$, $r_{2,4} = -0,84$, $r_{3,4} = 0,99$. Таким образом, при экстрагировании растительного сырья в аппаратах с интенсивным гидродинамическим режимом последовательно протекают: гидравлическая стадия (кривая 2 на рис. 2), диффузионно-конвективная стадия (кривые 1, 4 и, возможно, частично 3) и диффузионная стадия (частично кривая 3 на рис. 2). К сожалению, экспериментальные данные, попавшие на кривую 4, не удалось однозначно идентифицировать с диффузионно-конвективной или диффузионной стадией. Наиболее полно описывает процесс зависимость (52). Вместе с тем, экспериментальные данные одинаково

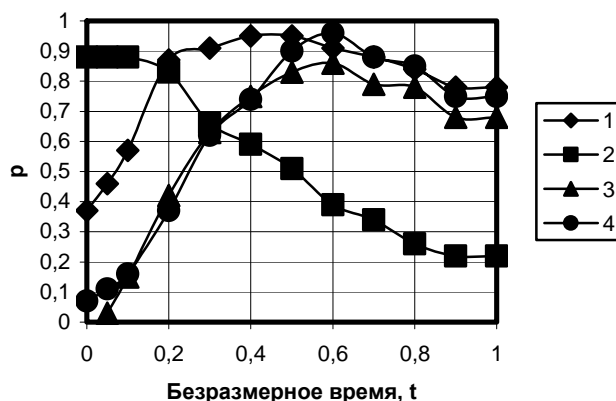


Рис. 2. Зависимость частоты получения точных аппроксимаций p от вида аппроксимационной формулы и безразмерного времени экстрагирования t .

Номера кривых соответствуют следующим формулам:

$$1 - \mu = a_1 t^{1/4} + b_1; 2 - \mu = a_2 t^{1/2}; 3 - \mu = a_3 t^{1/2} + b_3; 4 - \mu = a_4 t^{3/4} + b_4$$

хорошо описываются как моделью экстрагирования ЦК из пористого тела с полубесконечными порами (54), так и моделью экстрагирования из тела с порами ограниченной длины (53). По-видимому, это связано с анизотропной пористой структурой частиц растительного сырья и с наличием в них как «длинных», так и «коротких» транспортных пор.

Выводы

1. Выход ЦК из растительного сырья в извлечение μ в аппаратах с интенсивным гидродинамическим режимом зависит от размеров частиц сырья и их анатомической структуры, гидродинамической обстановки в аппарате.

2. На первой (гидравлической) стадии $\mu \sim t^{1/2}$, процесс лимитируется конвективным массопереносом только из крупных (транспортных) каналов.

3. На второй (диффузионно-конвективной) стадии возможны следующие варианты:

$\mu \sim t^{1/4}$, когда процесс лимитируется массопереносом ЦК в крупных порах;

$\mu \sim t^{1/2}$, когда процессы диффузионного и конвективного массопереноса сопоставимы и размеры частиц (транспортные поры имеют конечную длину) оказывают влияние на скорость экстрагирования;

$\mu \sim t^{3/4}$, когда процессы диффузионного и конвективного массопереноса сопоставимы и размеры частиц (полубесконечное тело) не оказывают влияние на скорость экстрагирования.

4. Сопоставление этих соотношений с экспериментальными данными позволяет судить о наличии диффузионно-конвективного механизма извлечения, о продолжительности стадий и эффективности применяемого способа интенсификации процесса.

Обозначения

- C — концентрация целевого продукта, кг/м³;
 D — оператор дифференцирования;
 d — диаметр первичного канала, м;
 F — поток целевого продукта, кг/(м²с);
 f — произвольная функция времени;
 g — параметр, характеризующий влияние вторичных каналов, с^{-1/2};
 K — коэффициент переноса, м²/с;
 l — длина транспортного канала, м;
 m — номер импульса давления;
 n — номер пары импульса давления;
 p — параметр преобразования Лапласа, с⁻¹;
 Q — количество вещества, кг/м²;
 q — фиктивный «сток» вещества из главного канала во вторичный, кг/(м³с);
 t — время, с;
 u, z — переменные интегрирования;
 V — объем экстрагента, м³;
 x — координата, совмещенная с главным каналом, м;
 y — координата, совмещенная с вторичным каналом, м;
 Γ — гамма-функция;
 θ — безразмерное время;
 ε — доля площади поперечного сечения мелких пор на границе с крупными;
 μ — выход ЦК в извлечение, %.

Индексы и показатели

- ₀ — относящийся к начальному состоянию;
_{1, 2} — относящийся к первичному и вторичному каналу соответственно;
_s — относящийся к поверхности $x = 0$;
^v — показатель дробного дифференцирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость). М., 1974.
2. Аксельруд Г. А., Альтишлелер М. А. Введение в капиллярно-пористую технологию. М., 1983.
3. Лысянский В. М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. М., 1973.
4. Лысянский В. М., Гребенюк С. М. Экстрагирование в пищевой промышленности. М., 1987.
5. Малышев Р. М., Кутепов А. М., Золотников А. Н. и др. Влияние наложения поля низкочастотных колебаний на эффективность экстрагирования и математическая модель процесса // Доклады Академии наук. 2001. Т. 381. № 6. С. 800–805.
6. Малышев Р. М., Золотников А. Н., Седов А. А. и др. Повышение эффективности экстракционных процессов за счет использования пульсационной технологии // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. № 1. С. 141–142.
7. Малышев Р. М., Кутепов А. М., Золотников А. Н. и др. Процессы пульсационной экстракции из растительного сырья // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35. № 1. С. 57–60.

8. *Абиев Р. Ш., Островский Г. М.* Моделирование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой // Теоретические основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 270–275.

9. *Абиев Р. Ш.* Исследование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 754–761.

10. *Иванов Е. В., Бабенко Ю. И.* Элементарные модели экстрагирования из пористых частиц под действием импульсов давления // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 1487–1492.

11. *Бабенко Ю. И., Голубев В. С.* О движении сжимаемой жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами // Инженерно-физический журнал. 1980. Т. 38. № 1. С. 140–144.

12. *Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М.* Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М., 1972.

13. *Буевич Ю. А.* К теории переноса в гетерогенных средах // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 54. № 5. С. 770–779.

14. *Буевич Ю. А., Корнеев Ю. А.* О переносе тепла и массы в дисперсной среде // Журнал прикладной механики и технической физики. 1974. № 4. С. 79–87.

15. *Кафаров В. В., Дорохов И. Н.* Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М., 1976.

16. *Han C. D., Bixler H. J.* Washing of the liquid Retained by Granular Solids // Am. Inst. Chem. Eng. Journal. 1967. V. 13. № 6. P. 1058–1066.

17. *Turner G. A.* The frequency response of some illustrative models of porous media // Chem. Eng. Sci. 1959. V. 10. № 1. P. 14–21.

18. *Tondeur D.* Le lavage des gateaux de filtration // Chimie industrie. Genie chimique. 1970. V. 103. № 21. P. 2799–2808.

19. *Бабенко Ю. И.* Тепломассообмен. Метод расчета тепловых и диффузионных потоков. Л., 1986.

20. *Самко С. Г., Килбас А. А., Маричев О. И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск, 1987.

21. *Бабенко Ю. И., Мошинский А. И.* Асимптотические закономерности нестационарной теплоотдачи в слоистую среду // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 5. С. 465.

22. *Бабенко Ю. И., Иванов Е. В.* Математическая модель экстрагирования из тела с бидисперсной структурой // Теоретические основы химической технологии. 2005. Т. 39. № 6. С. 608–613.

23. *Голованчиков А. В., Попов М. В.* Экстрагирование активных компонентов из лекарственных растений в электрическом поле // Химико-фармацевтический журнал. 1982. Т. 32. № 8. С. 31.

24. *Василик И. Н., Лысянский В. М.* Интенсификация процесса экстракции и совершенствования оборудования для получения настоев. М., 1982.

25. *Голов Е. В.* Интенсификация процесса электроразрядного экстрагирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тамбов, 2004.

26. *Молчанов Г. И.* Интенсивная обработка лекарственного растительного сырья. М., 1981.

27. *Василик И. Н.* Исследование кинетики процессов экстрагирования при получении спиртовых настоев // Ферментная и спиртовая промышленность. 1974. № 2. С. 11.

28. *Семагина Н. В., Сульман М. Г., Сульман Э. М. и др.* Изучение экстракции биологически активных веществ из лекарственного сырья под действием ультразвука // Химико-фармацевтический журнал. 2000. Т. 34. № 2. С. 26–29.

29. *Балабудкин М. А.* Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. М., 1983.

30. *Пономарев В. Д.* Экстрагирование лекарственного растительного сырья. М., 1976.