

Новый подход к изучению экстрагирования целевых компонентов в системе твёрдое тело – жидкость

Марков В.Н., Тагиев Ш.К., Ефимов А.В., Запромётов В.А.

Государственное научное учреждение
Всероссийский научно-исследовательский институт жиров
Российской академии сельскохозяйственных наук

В работе дан краткий аналитический обзор научных исследований в области экстрагирования целевых компонентов в системе твёрдое тело – жидкость и методов, применяемых для изучения этих процессов.

Предложен и рассмотрен новый подход для изучения этих процессов. В основу метода положен физический закон, открытый греческим учёным Архимедом. Изучение кинетики процессов осуществляется в реальном времени их протекания путём регистрации изменения выталкивающей силы, действующей на тело, погружённое в исследуемую жидкость (экстрагент) в результате осуществляющегося массопереноса.

Ключевые слова: экстрагирование, массоперенос, кинетика, новый метод изучения.

The New Approach to Studying of Extraction of Target Components in a System of Solid Body – Liquid

Markov V. N., Tagiev S.K., Efimov A.V., Zapromyotov V. A.

The state scientific institution the All-Russia Scientific Research institute of fats of the Russian academy of agricultural sciences

The work deals with the brief analytical overview of the scientific researches in the area of extraction of target components in a system of solid body – liquid and to the methods applied to studying of these processes.

The new approach for studying of these processes is proposed and considered. The method is based on the physical law found by the Greek scientist Archimedes. Studying of kinetics of processes is performed in a real time during the course of the process by registration of a change of the pushing out force acting on a body dipped into analyzed liquid (extraction solvent) as a result of a mass transfer process.

Keywords: extraction, mass transfer, kinetics, a new method of studying.

Процессы извлечения целевых компонентов из пористых компонентсодержащих твердых веществ получили широкое распространение в промышленности, в том числе и масложировой [1-3].

Изучению кинетики процесса экстрагирования растительных масел, нахождению значений коэффициентов молекулярной и стесненной диффузии масла в пористых телах по этой причине уделялось и уделяется большое внимание [4].

Основоположниками изучения механизма и кинетики экстрагирования на основе простейшей математической модели и опытных данных по изменению убыли масла в пористом теле во времени, полученных на основе эксперимента, принято считать Карновского Г. и Отмера Д., а также Майера Н.В., в результате работ которого подтвержден диффузионный механизм экстрагирования. Отмер Д. одним из первых интерпретировал опытные данные в полулогарифмической метаморфозе и показал, что отмеченная зависимость носит линейный характер, а по углу наклона прямой можно судить об интенсивности процесса. В дальнейшем этот прием изучения процесса с различными интерпретациями использовали многие ученые [1] для оценки его эффективности и определения влияния на него различных параметров. С помощью этого приема установлено, что процесс экстрагирования состоит из двух периодов – быстрого и медленного. Также установлено, что на процесс экстрагирования оказывают большое влияние процессы пропитки и растворения [2].

В последнее время большое распространение получил метод исследования процесса экстрагирования путем математического моделирования [1,2,4,5]. В любую математическую модель входят кинетические параметры процесса, например, такие, как коэффициент массоотдачи, коэффициент стесненной диффузии, потенциал массопереноса и т.п. Все модели в той или иной степени полно или частично учитывают три основных этапа массопереноса: молекулярную диффузию изнутри частиц экстрагируемого материала к их наружной поверхности, диффузию через пограничный слой, конвективный перенос во внешнюю фазу – растворитель. Установлено, что лимитирующей составляющей процесса является первый этап – диффузия внутри частиц экстрагируемого материала. С помощью модели и экспериментальных данных можно оценивать кинетические параметры процесса экстрагирования или, задавая кинетические параметры, рассчитывать концентрационные поля как внутри собственно частиц экстрагируемого материала, так и по ходу моделируемого процесса (или аппарата). Независимо от вида модели (аналитическая, ячеечная, диаграммная и т.д.) она в той или иной степени приближения позволяет рассчитывать процесс, оценивать эффективность его стадий [1], проводить на основе вычислительной техники экспериментальные исследования [6].

Разработаны различные методы определения кинетических коэффициентов.

Упомянутым выше стадиям процесса экстрагирования – переносу целевого компонента внутри твердого тела и в окружающую жидкость через пограничный слой – соответствуют два кинетических коэффициента: коэффициент эффективной или стесненной диффузии извлекаемого вещества в твердом теле

и коэффициент массоотдачи от поверхности твердого тела в окружающий его раствор. Нахождение путем эксперимента значений коэффициента эффективной диффузии имеет большое научное и практическое значение, поскольку это позволяет изучить механизм процесса, влияние различных факторов на скорость переноса вещества в твердом теле. Коэффициент эффективной диффузии $D_э$ имеет более низкое значение, чем коэффициент свободной диффузии D_c , что установлено многими авторами [1,2]:

$$D_э = \alpha D_c, \text{ где } 0 < \alpha < 1.$$

Коэффициент α рассматривается обычно как произведение ряда коэффициентов, характеризующих отдельные виды сопротивления переносу вещества в твердом теле:

$$\alpha = K_1 K_2 K_3 K_4,$$

где K_1 по [1] - коэффициент, учитывающий механическую блокировку массопереноса в твердом теле, зависящий от пористости тела ε ;

$$K_1 = (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}}$$

K_2 - коэффициент, зависящий от извилистости пор и, в конечном счете, также от пористости;

K_3 - коэффициент торможения, зависящий от относительных размеров радиусов диффундирующих молекул r_m и капилляров r_k ;

K_4 - коэффициент, учитывающий увеличение вязкости жидкости в капиллярах η по отношению к вязкости жидкости в свободном объеме η_0 .

Предложено [1] обобщающее уравнение для расчета коэффициента эффективной диффузии, учитывающее все рассматриваемые факторы:

$$D_э = D_c \frac{m_p \eta / \eta_0}{\sqrt{+0,274 \left(-m_p \right)^2 + 2,4 r_m / r_k}}$$

где m_p – пористость, доля пор занятая раствором.

Данное выражение справедливо для пористости, образованной частицами силикагеля, близкими к сферической форме. Как видно из приведенного примера, для расчета интересующего значения коэффициента эффективной диффузии необходимо нахождение многих значений других параметров, которое не всегда возможно.

Для определения коэффициента эффективной диффузии разработан метод деления на слои [1]. Сущность метода состоит в том, что тонкую пластину исследуемого образца твердого материала, содержащую извлекаемый компонент с известной концентрацией, приводят в контакт с растворителем и другими пластинами в условиях опыта и, по истечении заданного времени, определяют новую концентрацию вещества в этих пластинах. По расчетным формулам находят значения интересующего параметра. С помощью этого метода изучено влияние температуры и концентрации на коэффициент эффективной диффузии.

Известен также мембранный метод определения коэффициента эффективной диффузии [1]. Сущность метода состоит в том, что исследуемое вещество диффундирует из одного сосуда в другой через пористую мембрану из исследуемого материала. Через определенный период времени τ замеряется объемная концентрация вещества в сосудах C_a и C_b . Определяется масса вещества Δ_m , перешедшего из сосуда в сосуд через мембрану толщиной h с поверхностью F . Расчет ведут по формуле

$$D_э = \frac{\Delta_m h}{\tau \cdot F (C_a - C_b)}$$

Определение коэффициентов диффузии вещества в капиллярных телах путем расчета по математическим моделям с использованием данных экспериментального экстрагирования рассмотрены выше.

В определении коэффициента массоотдачи (от поверхности тела в объем экстрагента) разработаны два направления [1].

Первое (аналитическое и численное) основано на решении уравнений конвективной диффузии и гидродинамики при определенных постановках задач. Коэффициент массоотдачи рассчитывается из полученных решений и опытных данных.

Второе направление базируется на экспериментальном изучении коэффициента пропорциональности k в основном уравнении массоотдачи.

$$\frac{dM}{d\tau} = k \cdot [C_{пов} - C(\tau)] \cdot dF,$$

где:

M – масса перенесённого вещества, кг;

$C_{пов}$ – концентрация вещества на поверхности раздела фаз, кг/м³;

$C(\tau)$ – концентрация вещества в жидкости, кг/м³;

dF – площадь поверхности, участвующей в массообмене, м²;

τ – время процесса, с.

Коэффициент k косвенно отражает параметры тела, режим движения жидкости, концентрацию вещества в ней, физические параметры жидкости.

На основании анализа рассмотренных материалов можно сделать следующие выводы:

- изучение процесса экстрагирования, его закономерностей на различных стадиях является по-прежнему актуальной задачей;

- разработанные методы определения кинетических коэффициентов и, в том числе, эффективных коэффициентов диффузии целевых компонентов в пористых твердых телах нуждаются в развитии, поскольку их определение производится в несколько искусственных, отличных от реального процесса условиях;

- ни один из рассмотренных методов не позволяет в реальном режиме времени изучать кинетику извлечения целевого компонента;

- поскольку лимитирующей стадией экстрагирования целевых компонентов является внутридиффузионный перенос, изучению этого вопроса следует уделить особое внимание;

- ни один из рассмотренных методов не позволяет изучать феномены процесса экстрагирования, такие как пропитку и растворение.

Для изучения феноменов стадий процесса экстрагирования целевых компонентов из пористых материалов (пропитки и растворения) непосредственно в реальном времени его протекания нами предложен и разработан новый метод.

В основе применяемого метода изучения кинетики пропитки и растворения в процессе экстрагирования растворимых целевых компонентов из экстрагируемых материалов положен известный физический закон, открытый греческим учёным Архимедом.

При замещении в процессе экстрагирования в порах тела (экстрагируемого материала) воздуха и растворимого компонента на растворитель изменяется выталкивающая сила Архимеда, поскольку изменяется объём и масса экстрагируемого материала $m_{тж}(\tau)$ (фактически его средняя плотность). Изменение выталкивающей силы можно измерять непосредственно с помощью разработанного и изготовленного авторами аналитического комплекса «Архимед» в реальном времени процесса. Поскольку ускорение свободного падения для конкретных условий эксперимента является величиной постоянной, то при относительном сравнении динамики изменения выталкивающей силы можно адекватно говорить об относительной динамике изменения массы тела, погруженного в жидкость, $m_{тж}(\tau)$. Данная физическая характеристика пористого, содержащего воздух и целевой компонент, тела изменяется в реальном времени соответственно изменению выталкивающей силы и в квазистатическом равновесии регистрируется комплексом «Архимед», в котором электрический сигнал измерения в цифровом коде может обрабатываться ЭВМ по разработанной программе.

Поскольку убыль или прирост массы тела погружённого в жидкость $\pm \Delta m_{Тжс}$ в любой момент времени определяется комплексом как разность между последующим и предыдущим измерением массы тела в жидкости $m_{Тжс}$ то, чтобы найти полное $\Delta m_{Тжс} \tau$ для любого времени τ , надо суммировать все « n » $\Delta m_{Тжс}$ на этот момент времени.

$$\Delta m_{Тжс} \left(\tau \right) = \sum_{n=1}^{n=k} \Delta m_{Тжс} \left(\tau_n \right), \quad (1)$$

где n – количество замеров $\Delta m_{Тжс}$ от $n=1$ до $n=k$ за текущее время с заданной наперёд дискретностью измерений в интервале $0 \leq \tau \leq \tau_k$, τ_k - конечное время процесса.

Под степенью пропитки и растворения понимаем относительную величину, характеризующую продвижение фронтов пропитки и растворения вглубь тела от начального момента контакта тела с растворителем до момента завершения процесса.

Для момента времени $\tau=0$ запишем в состоянии квазистатического равновесия, регистрируемого тензометрической системой весов, изменение массы исследуемого образца (экстрагируемого материала), погруженного в жидкость

$$\rho_{ж} \left[\frac{m_T}{\rho_u} + \frac{m_M}{\rho_M} + \frac{m_{вз}}{\rho_{вз}} + \frac{m_{жс}}{\rho_{жс}} \right] = \Delta m_{Тжс} \quad (2)$$

где

$m_T(0)$ - масса собственно тела (с влагой);

m_M - масса растворимого компонента (например, растительного масла);

$m_{вз}$ - масса воздуха в порах тела;

$m_{жс}$ - масса растворителя, который впитался в тело;

$\Delta m_{Тжс}$ - изменение массы исследуемого образца (экстрагируемого материала) в растворителе в интервале времени, близком к нулю;

$\rho_u, \rho_M, \rho_{вз}, \rho_{жс}$ - плотности: собственно тела (истинная), растворимого компонента (например, растительного масла), воздуха, растворителя, соответственно.

Выражение (2) справедливо для любого момента времени в изучаемом интервале $0 \leq \tau \leq \tau_k$

С учётом того, что масса собственно тела, погруженного в жидкость, не меняется во времени, а также масса жидкости в жидкости не влияет на показания изменения массы тела, будет справедливым уравнение равновесия для любого времени процесса, выраженное через $\Delta m_{Тжс}(\tau)$, в том числе и для $\tau=0$:

$$m_M(\tau) \left(\frac{\rho_{жс}}{\rho_M} \right) + m_{вз}(\tau) \left(\frac{\rho_{жс}}{\rho_{вз}} \right) = \Delta m_{Тжс}(\tau) \quad (3)$$

Визуальным наблюдением и по кривым экспериментальных данных установлено, что в начале процесса происходит интенсивная стадия быстрой пропитки в течение интервала времени (0-2) мин. В течение первых двух минут процесса не наблюдается никакого извлечения масла во внешний раствор, затем начинается стадия растворения. Стадия растворения совмещена со стадией медленной пропитки, которая от всей полной глубины пропитки занимает не более 5 %, что существенно не влияет на измерение $\Delta m_{Тжс}$ в процессе растворения масла, следующим за быстрой пропиткой. Исходя из этого, допускаем, что в течение первых 2 минут идёт стадия пропитки, после чего наступает стадия растворения.

С учётом данного допущения из уравнения (3) можно получить расчётные формулы для определения степени пропитки и растворения.

Растворение

Поскольку в ходе процесса допущено, что воздух в основном вытеснен из материала за две минуты, уравнение (3) примет вид

$$\Delta m_{Тжс}(\tau) = \frac{\rho_{жс}}{\rho_M} m_M(\tau) \quad (4)$$

Из этого уравнения находится остаток масла в материале $m_M(\tau)$ в любой момент времени:

$$m_m(\tau) = \frac{(-)\Delta m_{T_{жс}}(\tau)}{\rho_{жс}} \quad (5)$$

Степень растворения, по определению, можно выразить уравнением

$$\varphi_p = \frac{m_m(\tau)}{m_m(0)} \quad (6)$$

Из уравнений 5 и 6 получим уравнение для расчёта степени растворения

$$\varphi_p = \frac{(-)\Delta m_{\dot{\alpha}e}(\tau)}{m_i(0) \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_i}} \quad (7)$$

Знак «минус» перед $\Delta m_{T_{жс}}(\tau)$ необходим потому, что система исследовательского комплекса снимает и суммирует показания этой величины с отрицательным знаком, поскольку тело в результате извлечения масла всплывает и последующее измерение массы тела с маслом будет всегда меньше по значению, чем предыдущее. Значение $m_m(0)$ вычисляется как $m_m(0) = GM$, где G – исходная навеска исследуемого образца (экстрагируемого материала) с маслом, M – массовая доля масла в исследуемом образце (экстрагируемом материале). С учётом сказанного, и формулы (1) расчётная формула степени растворения φ_p для стадии растворения примет вид

$$\varphi_p = \frac{(-)\sum_{n=1}^{n=\kappa} \Delta m_{T_{жс}}(n)}{GM \frac{\rho_{жс}}{\rho_m}} \quad (8)$$

Пропитка

По аналогии с растворением получим расчётную формулу для степени пропитки φ_n :

$$\varphi_n = \frac{\sum \Delta m_{T_{жс}}(\tau)}{m_{\epsilonз}(0) \frac{\rho_{жс}}{\rho_{\epsilonз}}} \quad (9)$$

Для проведения расчётов по формуле (9) необходимо знать массу воздуха в порах материала перед его погружением в жидкость.

$$m_{\epsilonз}(0) = \rho_{\epsilonз} \left(C_n \frac{m_T(0)}{\rho_{\kappa}} - \frac{m_m(0)}{\rho_m} \right) - \text{масса воздуха в порах при } \tau = 0, \text{ г,}$$

где

C_n - коэффициент эффективной пористости ($C_n = 1 - \frac{\rho_{\kappa}}{\rho_u}$);

ρ_u - истинная плотность пористого тела, г/см³;

ρ_{κ} - кажущаяся плотность пористого тела, г/см³;

ρ_m - плотность масла при температуре t окружающей среды, г/см³;

$\rho_{\epsilonз}$ - плотность воздуха при температуре t окружающей среды,

$\rho_{\epsilonз} = \frac{353}{273+t} \cdot 10^{-3}$, г/см³, или табличные данные;

$m_T(0)$ -масса влажного обезжиренного тела исследуемого образца, г;

$m_M(0)$ -масса масла в исходном образце, г.

Таким образом, формулы (8) и (9) могут служить для расчёта степеней растворения и пропитки, соответственно.

Далее, по разработанной программе для персонального компьютера возможно проведение обработки полученных экспериментальных данных с целью вычисления кинетических параметров пропитки и растворения – двух стадий процесса экстрагирования.

Список литературы

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование. (система твёрдое тело - жидкость). - Л.: Химия, 1974.- 256с.
2. Аксельруд Г.А., Альтшуллер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983.-263с.
3. Phillip J. Wakelyn, Peter J. Wan Technology and solvents for extracting oil-seeds and nonpetroleum oils .- in the book: Aguilera, José Miguel, Stanley, David W. /Microstructural Principles of Food Processing and Engineering, Food Engineering Series, 2nd ed., 1999, 432 p., ISBN: 978-0-8342-1256-5.
4. Белобородов В.В. Проблемы экстрагирования в пищевой промышленности. //Известия вузов, Пищевая технология, №3, 1986, с.6-11.
5. Белобородов В.В., Забровский Г.П., Вороненко Б.А. Процессы массо- и теплопереноса масложирового производства. С.-Петербург, 2000.- 430с.
6. Вороненко Б.А., Марков В.Н., Репало А.Г. Сравнительный анализ промышленных методов экстрагирования на основе вычислительного эксперимента. //Масло – жировая промышленность, 1994, № 5-6.-С.7-12.