

УДК 66.011

Профессор Ю.И. Шишацкий, аспирант С.Ю. Плюха
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра промышленной энергетики,
тел. (473) 255-37-51

Математическая модель процесса извлечения экстрактивных веществ из сырья в форме сферы

Построена математическая модель процесса извлечения экстрактивных веществ из частиц сферической формы, образующих плотный слой. Выполнена проверка на адекватность экспериментальным данным.

Construction of mathematical model of process of extraction substances from particles of the spherical form forming a dense bed. Check on adequacy to experimental data is executed.

Ключевые слова: сферические частицы, неподвижный слой, целевой компонент, экстрагент, адекватность модели.

Математическое описание построено для процесса извлечения веществ, протекающего в твёрдых телах простейшей геометрической формы – сферических частицах, образующих в реакторе неподвижный слой (рис.1) [2,4]. К таким телам в нашем случае относятся зёрна ячменя, желуди и корни цикория, измельчённые в крупку.

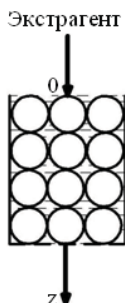


Рис. 1. Схема движения жидкого экстрагента в реакторе через неподвижный слой пористых частиц в процессе CO_2 -экстрагирования

Постановка задачи. Дано сферическое тело (шар) радиуса R с известным начальным распределением концентрации $f(C_n)$. В частном случае концентрация может быть одинакова и равна C_0 . В начальный момент времени поверхность шара мгновенно отдаёт экстрактивные вещества до некоторой концентрации, равной C_p , которая поддерживается постоянной на протяжении всего процесса CO_2 -экстрагирования.

Требуется найти конечное время τ_c полного освобождения слоя от экстрактивных веществ. Процесс происходит равномерно, так что концентрация зависит только от радиуса частицы R и времени τ [3].

Сформулируем основные допущения:

- распределение частиц целевого компонента по объёму частиц равномерное, а пористые частицы изотропны в диффузионном отношении;
- значение диффузионного критерия Пекле достаточно велико, чтобы пренебречь диффузией вещества в направлении длины слоя;
- слой монодисперсный.

Принятые допущения не нарушают физику процесса, но позволяют получить аналитические решения уравнений модели, приемлемые для выполнения инженерных расчётов.

Решение задачи. Рассмотрим выражение для относительного массосодержания частиц [4]:

$$\frac{M_c}{M_0} = \varphi_1^3 + \frac{C_p}{\rho}(1 - \varphi_1^3) + \frac{\tilde{N}_i - \tilde{N}_p}{\rho} \varphi_1(1 - \varphi_1)(\varphi_1 + \frac{\eta}{2}), \quad (1)$$

где M_c – массосодержание частиц слоя, кг; M_0 – начальное массосодержание единицы объёма слоя, кг; $\bar{\rho}$ – усреднённая плотность вещества целевого компонента, кг/м^3 ;

φ_1 – безразмерный радиус поверхности фронта растворения.

В выражение (1) входит параметр η , который представлен соотношением

$$\eta = 2 + \frac{\varphi_1(1-\varphi_1)}{\gamma} \frac{d\varphi_1}{d\tau},$$

где τ – время, мин; $\gamma = y\text{Re}^{1/2}$; $y = r - R$ (R – радиус частицы, м; r – пространственная координата выбранной сферической системы).

В начале процесса экстрагирования, когда $\tilde{N}_i = \tilde{N}_p$ (C_p – концентрация на поверхности твёрдого тела, кг/м³), второе и третье в (1) слагаемые малы в силу малости $1 - \varphi_1$. Условиями окончательного этапа процесса являются $\bar{C} \approx 0$ ($\bar{C}$ – концентрация компонента, усреднённая по объёму частицы, кг/м³); $\varphi_1 \approx 0$. Отсюда видно, что величина второго слагаемого мала вследствие малости концентрации $\bar{C}$, а величина третьего слагаемого мала в силу малости φ_1 .

Тогда, пренебрегая в выражении (1) вторым и третьим слагаемым, запишем его в виде

$$\frac{M_c}{M_0} = \varphi_1^3. \quad (2)$$

Когда происходит движение жидкой двуокиси углерода сквозь слой пористых частиц, целевой компонент переходит из твёрдых частиц в жидкую фазу. Нестационарное одномерное поле концентрации C_1 описывается уравнением:

$$\frac{\partial \tilde{N}_1}{\partial \tau} + v_z \frac{\partial \tilde{N}_1}{\partial z} = D_1 \frac{\partial^2 \tilde{N}_1}{\partial z^2} + \frac{q}{\varepsilon}, \quad (3)$$

где C – концентрация целевого компонента внутри пористых частиц, кг/м³; C_1 – концентрация целевого компонента в жидкой двуокиси углерода вне частиц, кг/м³; v_z – скорость движения жидкой двуокиси углерода сквозь слой, м/с; ε – порозность слоя; D_1 – коэффициент продольной диффузии, м²/с; q – мощность источников вещества (масса вещества, переходящего в раствор в единицу времени из единицы объёма слоя), кг.

Члены левой части уравнения (3) означают изменение концентрации в слое во времени и по оси z .

Первый член правой части уравнения (3) представляет поток, идущий на изменение

концентрации частиц, а второй – мощность источников вещества по отношению к порозности.

В соответствии с принятым допущением о том, что значение диффузионного критерия Пекле достаточно велико ($\text{Pe} \gg 1$), в уравнении (3) пренебрегаем членом, включающим D_1 :

$$D_1 \frac{\partial^2 \tilde{N}_1}{\partial z^2} \ll v_z \frac{\partial \tilde{N}_1}{\partial z}. \quad (4)$$

Тогда

$$q = -N \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\partial M_c}{\partial \tau}, \quad (5)$$

где N – число частиц в единице объёма слоя; M_c – изменение массосодержания частиц, кг.

Выражение для монодисперсного слоя имеет вид

$$N \frac{4}{3} \pi R^3 = 1 - \varepsilon. \quad (6)$$

С учётом (4) – (6) запишем уравнение (3) иначе

$$\varepsilon \left(\frac{\partial C_1}{\partial \tau} + v_z \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \frac{\partial M_c}{\partial \tau} = 0. \quad (7)$$

Для упрощения (7) введём переменную $\tau' = \tau - (z/v_z)$. Она определяет время, отсчитываемое от момента достижения экстрагентом точки с координатой z . Тогда

$$\varepsilon \left(v_z \frac{\partial \tilde{N}_1}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \frac{\partial M_c}{\partial \tau'} = 0. \quad (8)$$

Полагая, что изменение массосодержания частицы во времени равняется потоку вещества с поверхности частицы [4], запишем

$$\frac{\partial}{\partial \tau'} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 M_c \right) = 4 \pi R^2 m_p D \left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (9)$$

Здесь m_p – пористость частицы в области диффузии $R_1 < r < R$ (R_1 – радиус сферической поверхности, совпадающей с фронтом растворения целевого компонента). Граничными условиями к уравнениям (8) и (9) служат условия второго рода на поверхности частицы

$$-m_p D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta (C_p - C_1) \quad (10)$$

и условие, которое определяет значение концентрации целевого компонента в жидкости в начальном сечении слоя:

$$C_1 = C_0 \text{ при } z = 0. \quad (11)$$

В результате математическая модель процесса экстрагирования жидкой двуокисью углерода из пористых сферических частиц в неподвижном слое включает систему уравнений (8), (9) с граничными условиями (10), (11) и замыкающим выражением (1).

Перейдём к безразмерным переменным $\varphi = r/R$; $r = D\tau / R^2$;

$$\text{Bi}_m = \frac{\beta R}{m_\delta D}; \quad \omega = \frac{(1-\varepsilon)m_p D_z}{\varepsilon V_z R^2},$$

где Bi_m – массообменный критерий Био; β – коэффициент массоотдачи, входящий в массообменный критерий Био; D – коэффициент диффузии, м²/с. Система уравнений (8)-(10), учитывая (2), преобразуется к виду

$$\frac{\partial C_1}{\partial \omega} + 3 \left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = 0; \quad (12)$$

$$M_0 \varphi_1^2 \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} \right) = m_p \left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1}; \quad (13)$$

$$-\left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = \text{Bi}_m (\tilde{N}_p - \tilde{N}_1) \quad (14)$$

с граничными условиями

$$\varphi_1(\omega, \tau) = 1 \text{ при } \tau = 0, \quad (15)$$

$$C_1(\omega, \tau) = C_0 \text{ при } \omega = 0. \quad (16)$$

Учитывая приближение (2), которое означает малость γ , запишем выражение для параметра η :

$$\eta = 1 + \gamma \left[\frac{1}{2}(\nu - 1) + \frac{1}{6\varphi_1^2} \right]. \quad (17)$$

С учётом соотношения [4]

$$\frac{\tilde{N} - \tilde{N}_p}{\tilde{N}_i - \tilde{N}_p} = \eta \left[\left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right) / \left(\frac{1}{\varphi_1} - 1 \right) \right] + (1 - \eta) \left[\left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)^2 / \left(\frac{1}{\varphi_1} - 1 \right)^2 \right],$$

преобразуем систему дифференциальных уравнений (12) - (14), при этом выразив производную $\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1}$ из уравнения (13) и

подставив в систему (12) - (14). Тогда

$$\frac{\partial C_1}{\partial \omega} + \frac{M_0}{m_p} 3\varphi_1^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = 0; \quad (18)$$

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_p + \frac{M_0}{m_\delta \text{Bi}_m} \varphi_1^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = 0. \quad (19)$$

Выразим концентрацию C_p целевого компонента на поверхности частицы через концентрацию насыщенного раствора $\tilde{N}_i$. Для этого продифференцируем по аргументу φ соотношение (17), полагая, что $\varphi = 1$. Тогда получим

$$\left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = -\eta \frac{(\tilde{N}_i - \tilde{N}_p)}{\left(\frac{1}{\varphi_1} - 1 \right)}. \quad (20)$$

Выражая C_p из (20), с учётом уравнения (13) получим:

$$\tilde{N}_p = \tilde{N}_i + \frac{M_0}{m_\delta \eta} \varphi (1 - \varphi_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau}. \quad (21)$$

Подставив (21) в (19), получим

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_i + \frac{M_0 \varphi_1}{m_\delta \eta} \left[\frac{\varphi_1}{\text{Bi}_m} + \frac{1 - \varphi_1}{\eta} \right] \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau}, \quad (22)$$

где $\varphi_1 = \varphi_1(\omega, \tau)$.

Заметим, что при $\eta = 1$ полученная система уравнений подобна системе уравнений, приведённой в [1] для идентичного процесса.

Для определения времени извлечения твёрдого вещества в начальном сечении слоя $\omega = 0 (z = 0)$ запишем уравнение для функции $\varphi_1(0, \tau)$, которое получается интегрированием (22) при $\omega = 0$:

$$m_\delta (\tilde{N}_i - \tilde{N}_0) \tau = \frac{M_0}{3\text{Bi}_m} (1 - \varphi_1^3) + \frac{1}{\eta} \left(\frac{1}{6} - \frac{\varphi_1^2}{2} + \frac{\varphi_1^3}{3} \right). \quad (23)$$

Тогда из выражения (23) найдём время полного извлечения твёрдого компонента в начальном сечении слоя τ_0 (τ_0 , мин), при этом приняв $\varphi_1 = 0$:

$$\tau_0 = \frac{M_0}{m_\delta (\tilde{N}_i - \tilde{N}_0)} \left[\frac{1}{3\text{Bi}_m} + \frac{1}{6\eta} \right]. \quad (24)$$

Разобьём процесс извлечения целевого компонента из пористой среды на две стадии. На первой стадии целевой компонент присутствует во всём объёме слоя, $\tau < \tau_0$. На второй стадии при $\tau \geq \tau_0$ объём слоя включает две зоны: зону $0 \leq \omega \leq \omega_0$, в которой целевой

компонент отсутствует, и зону $\omega_0 \leq \omega \leq \infty$, в которой есть целевой компонент. Положение границы между зонами зависит от времени ω_0 . Ниже при рассмотрении второй стадии процесса экстрагирования эта зависимость будет получена.

Для первой стадии ($\tau < \tau_0$) граничные условия к уравнениям (18), (21) представлены уравнениями (15), (16) и (23). Запишем уравнение (22) в виде

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_i + \frac{\dot{I}_0}{m_\delta} \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\frac{\varphi_1^3}{3} \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{\varphi_1^2}{2\eta} \right].$$

Выполним дифференцирование по ω , а производную $\frac{\partial C_1}{\partial \omega}$ заменим с помощью соотношения (18). Тогда

$$\frac{\partial}{\partial \omega \partial \tau} \left[\frac{\varphi_1^3}{3} \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{\varphi_1^2}{2\eta} \right] = -3\varphi_1^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau}.$$

Проинтегрировав по τ , при этом учитывая условие (15), получим

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{\varphi_1^3}{3} \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{\varphi_1^2}{2\eta} \right] = 1 - \varphi. \quad (25)$$

Из (25) интегрируя, по ω , имеем

$$\omega = \int_{\varphi_1(0,\tau)}^{\varphi_1(\omega,\tau)} \frac{\varphi_1^2 \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{\varphi_1}{\eta}}{1 - \varphi_1^3} d\varphi_1. \quad (26)$$

Подставляя значение $\eta = 1$, получаем для первой стадии [1, 2]:

$$\omega = \Phi[\varphi_1(\omega, \tau)] - \Phi[\varphi_1(0, \tau)];$$

$$E = \frac{\varphi_1^3(\omega, \tau) - \varphi_1^3(0, \tau)}{1 - \varphi_1^3(0, \tau)},$$

где $\dot{A} = \frac{\tilde{N}_1 - \tilde{N}_p}{\tilde{N}_i - \tilde{N}_p}$, величина E – безразмерный

комплекс, зависящий от концентрации C_1 , осреднённой в пределах объёма одной частицы [1]:

$$\begin{aligned} \dot{O}(\varphi_1) = & \left(1 - \frac{1}{\text{Bi}_m} \right) \ln(1 - \varphi_1) - \\ & - \frac{1}{\sqrt{3}} \arctg \frac{2\varphi_1 + 1}{\sqrt{3}} - \\ & - \frac{1}{6} \left(3 - \frac{2}{\text{Bi}_m} \right) \ln \frac{(1 - \varphi_1)^2}{1 + \varphi_1 + \varphi_1^2}. \end{aligned}$$

Вторая стадия процесса ($\tau \geq \tau_0$) описывается той же системой уравнений (18), (19) с граничными условиями

$$C_1(\omega_0, \tau) = C_0; \quad (27)$$

$$\varphi_1(\omega_0, \tau) = C_0. \quad (28)$$

Решение системы (18), (19) с граничными условиями (27), (28) для второй стадии процесса аналогично решению системы первой стадии процесса с граничными условиями (15), (16).

Тогда, результат решения системы (18), (19), (27), (28) можно представить в виде интеграла (26) со своими пределами:

$$\int_{\omega_0}^{\omega} \partial \omega = \int_0^{\varphi_1(\omega,\tau)} \frac{\varphi_1^2 \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{\varphi_1}{\eta}}{1 - \varphi_1^3} d\varphi_1,$$

откуда находим ($\eta = 1$):

$$\omega - \omega_0 = \Phi[\varphi(\omega, \tau)] - \Phi(0);$$

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_i - \frac{\dot{I}_0}{m_\delta} [1 - \varphi_1^3(\omega, \tau)] \frac{d\omega_0}{d\tau}. \quad (29)$$

Из выражения (29), учитывая условия (27), (28), можно выявить скорость продвижения границы, отделяющей зону, содержащую целевой компонент, от зоны, уже не содержащей его:

$$\frac{d\omega_0}{d\tau} = \frac{m_\delta(\tilde{N}_i - \tilde{N}_0)}{\dot{I}_0},$$

откуда после интегрирования находим положение линии разделения зон:

$$\omega_0 = \frac{m_\delta(\tilde{N}_i - \tilde{N}_0)}{\dot{I}_0} (\tau - \tau_0). \quad (30)$$

Подстановка (30) в (29) даёт распределение концентраций целевого компонента, обозначенное через E :

$$E = \varphi_1^3(\omega, \tau).$$

В итоге из соотношения (24), (30) следует, что конечное время τ_k (τ_k , мин) полного освобождения слоя от вещества равно ($\eta = 1$):

$$\begin{aligned} \tau_e = & \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{3\text{Bi}_m} \right) \frac{M_0}{(\tilde{N}_i - \tilde{N}_0)m_\delta} \frac{R^2}{D} + \\ & + \frac{(1 - \varepsilon)M_0 H}{(\tilde{N}_i - \tilde{N}_0)\varepsilon v_z}, \end{aligned}$$

где H – высота слоя, м.

Сравним на соответствие модели экспериментальным данным (рис. 2 – 4)

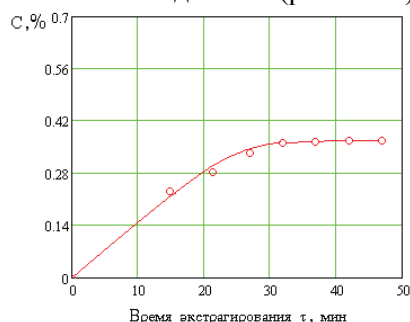


Рис. 2. Кривые экстрагирования жидким диоксидом углерода экстрактивных веществ из зёрен ячменя (крупка): — расчётные данные; ○ экспериментальные данные.

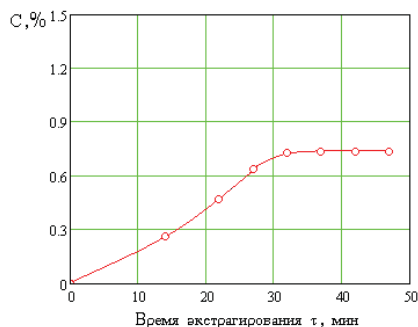


Рис. 3. Кривые экстрагирования жидким диоксидом углерода экстрактивных веществ из жёлудя (крупка): — расчётные данные; ○ экспериментальные данные

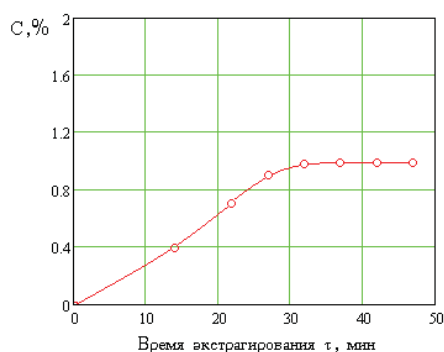


Рис. 4. Кривые экстрагирования жидким диоксидом углерода экстрактивных веществ из корней цикория (крупка): — расчётные данные, ○ экспериментальные данные

Из полученных кривых экстрагирования рис. 2-4 видно, что модель адекватна экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выгодский, М.Я. Справочник по высшей математике [Текст] / М.Я. Выгодский. – М.: АСТ: Астрель, 2006. – 991 с. ил.
2. Лобасова, М. С. Тепломассообмен [Электронный ресурс] : курс лекций / М. С. Лобасова, К. А. Финников, Т. А. Миловидова [и др.]. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 295 с.
3. Островский, Г. М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий [Текст] / под ред. Г. М. Островского [и др.]. Ч. II. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.
4. Протодяконов, И.О. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость – твердое тело [Текст] / И.О. Протодяконов, И.Е. Люблинская, А.Е. Рыжков. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.