

**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE EXTERNAL MASS TRANSFER DURING THE EXTRACTION FROM PLANT MATERIALS UNDER UNSTEADY MASS TRANSFER CONDITIONS**

V. Zavialov

*National University of Food Technologies*

**Key words:**

Extraction  
Mathematical modeling  
External mass transfer  
Equilibrium state of a system  
Minimum time

**Article history:**

Received 01.04.2013  
Received in revised form 19.05.2013  
Accepted 27.05.2013

**Corresponding author:**

E-mail:  
npnuht@ukr.net

**ABSTRACT**

The actual process of target components extraction from plant materials depends on the hydrodynamics and physical properties of the phases. Thus, the most difficult issue for the development and optimization of the extraction apparatus is the calculation of minimum time of extraction and the values for the current concentrations of substances extracted during the process. To this end, the author has carried out a mathematical modeling of the external mass transfer during the extraction from plant materials, considering the external diffusion-irregularity. A possible option of the model for the real extraction conditions is described, when a part of the solid phase surface is screened and kept under the unsteady-state flotation by an extractant. The equations for determining the minimum time of the process in such circumstances, as well as changes in the general mathematical description of the extracted substance concentration in the extractant are obtained. The minimum time of extraction is consistent with the relaxation time of the process, i.e., the time for which the driving force of the process is increased by a factor of  $e$  ( $e$  is the base of the natural logarithms). The resulting equations can be used in the development and optimization of solid-phase extractors.

**МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС ЗОВНІШНЬОГО МАСОБМІНУ ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В УМОВАХ НЕСТАЦІОНАРНОГО МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ**

В.Л. Зав'ялов

*Національний університет харчових технологій*

*Представлені результати математичного моделювання зовнішнього масообміну при вилученні цільових компонентів із рослинної сировини з урахуванням зовнішньої дифузійної нерівномірності.*

*Отримано математичні моделі для визначення мінімального часу досягнення рівноважного стану системи та поточної концентрації цільових компонентів для застосування при оптимізації роботи твердофазової екстракційної апаратури.*

**Ключові слова:** екстрагування, математичне моделювання, зовнішній масообмін, рівноважний стан системи, мінімальний час.

Особливістю реального процесу вилучення цільових компонентів із рослинної сировини є зміна у часі фізичних умов в робочому об'ємі апарата, що визначаються плинними властивостями фаз та гідродинамічними умовами процесу.

Різноманітність існуючих теорій та математичного опису зовнішнього масообміну, що відбувається в екстракційній апаратурі ґрунтується на багатьох припущеннях і свідчить про те, що кращий варіант ще не вибрано [1], тому сьогодні ґрунтовні дослідження в галузі аналітичної теорії цього важливого для науки і практики питання продовжується багатьма науковими школами (Аксельруда Г.А., Сименішина Є.М., Пушанка М.М., Черевка О.І., Поперечного А.М. та ін.).

Найбільш складним питанням у цьому відношенні є математичний опис зовнішнього масообміну [2], що визначає досконалість екстракційної апаратури, тому наведений нижче аналітичний опис представляє певне бачення автора на ці обставини. Отримані математичні залежності для визначення мінімального часу екстрагування та поточної концентрації насичення екстрагенту цільовим компонентом можуть бути використані як варіант при оптимізації процесу.

Обґрунтувати та виконати математичний опис зовнішнього масообміну при вилученні цільових компонентів із рослинної сировини в умовах твердофазового екстрагування з урахуванням нерівномірності зовнішньої дифузії та отримання рівняння для визначення мінімального часу проведення процесу (часу досягнення рівноважного стану системи).

При міжфазовій взаємодії під час екстрагування швидкість зовнішнього масообміну визначається кінетичним рівнянням А.Н. Щукарева [3]:

$$\frac{dM}{dt} = \beta_F F (C^* - C),$$

де  $M$  — маса розчиненої речовини за час  $t$ , кг/с;  $F$  — поверхня масовіддачі, м<sup>2</sup>;  $C$  та  $C^*$  — відповідно поточна концентрація речовини в екстрагенті та її рівноважне значення, кг/м<sup>3</sup>;  $\beta_F$  — коефіцієнт масовіддачі, м/с.

Інколи для практичного використання останнього рівняння коефіцієнт масовіддачі відносять не до поверхні контакту фаз  $F$ , а до робочого об'єму апарата  $V$ , що зв'язаний з поверхнею залежністю  $V = F/a$ , де  $a$  — питома поверхня контакту фаз, тобто поверхня, віднесена до одиниці робочого об'єму апарата, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Тоді рівняння масовіддачі матиме вигляд

$$\frac{dM}{dt} = \beta_F a V (C^* - C),$$

де  $\beta_F a = \beta$  матиме зміст об'ємного коефіцієнта масовіддачі, с<sup>-1</sup>.

В цьому випадку можна записати

$$\frac{dC}{dt} = \beta (C^* - C).$$

Розглянемо можливий варіант моделі зовнішнього масообміну для реальних умов екстрагування, коли частка поверхні твердої фази екранована поверхнею іншої частинки, або форма частинки має відхилення від правильної геометричної, або присутня нерівномірність обтікання поверхні екстрагентом тощо.

Враховуючи зазначене, введемо в рівняння конвективної дифузії доданок, що враховує квадратичний ефект нерівномірності перенесення цільового компонента в екстрагент по аналогії з рівнянням регресії:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \beta(C^* - C) + \gamma(C^* - C)^2 \\ C(t_0) = C_0, \end{cases} \quad (1)$$

де  $\gamma$  — емпіричний коефіцієнт (коефіцієнт уточнення), що залежить від зовнішньої дифузійної нерівномірності перенесення речовини.

Цей коефіцієнт має аналогічний зміст до коефіцієнта активності поверхні  $f_n$  [3] для умов ідеального перемішування.

Для подальшого розв'язання та проведення інтерпретації наведеного припущення виконаємо заміну в позначеннях:

$$C^* - C = z \quad (2)$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dz}{dt}, \quad (3)$$

тоді 
$$-\frac{dz}{dt} = -\beta z - \gamma z^2 \quad (4)$$

або 
$$\begin{cases} \frac{dz}{dt} = -\beta z - \gamma z^2 \\ z(t_0) = z_0, \end{cases} \quad (5)$$

де  $z_0 = C^* - C(t_0)$ ,  $C(t_0) = C_0$  — початкова концентрація речовини в екстрагенті.

Домножимо рівняння (5) на  $dt$  та поділимо на  $(\beta z + \gamma z^2)$ , тоді отримаємо

$$\frac{dz}{z(\beta + \gamma z)} = -dt \quad (6)$$

Після інтегрування рівняння (6) матимемо:

$$\int \frac{dz}{z(\beta + \gamma z)} = -t + C', \quad (7)$$

де  $C'$  — стала інтегрування.

Для розв'язання лівої частин останнього рівняння, використовуючи метод невизначених коефіцієнтів, функцію  $\frac{1}{z(\beta + \gamma z)}$  подамо сумою простих дробів, в яких  $C'_1$  і  $C'_2$  — невизначені коефіцієнти:

$$\frac{1}{z(\beta + \gamma z)} = \frac{C'_1}{z} + \frac{C'_2}{\beta + \gamma z} = \frac{C'_1\beta + C'_1\gamma z + C'_2z}{z(\beta + \gamma z)} \quad (8)$$

Зводимо рівняння (8) до спільного знаменника  $z(\beta + \gamma z)$ .

Отже і чисельники повинні співпадати, тоді прирівнюємо коефіцієнти при однакових степенях величини  $z$ :

$$C_1'\beta + C_1\gamma z + C_2z = 1, \text{ тоді } \begin{cases} C_1'\beta = 1 \\ C_1'\gamma + C_2' = 0, \end{cases}$$

таким чином одержали систему лінійних рівнянь відносно  $C_1'$  і  $C_2'$ :  $C_1' = \frac{1}{\beta}$ ;

$$C_2' - C_1'\gamma = -\frac{\gamma}{\beta}.$$

Підставляючи  $C_1'$  і  $C_2'$  у вираз (8) отримуємо:

$$z \frac{1}{(\beta + \gamma z)} = \frac{1}{\beta z} - \frac{\gamma}{\beta(\beta + \gamma z)}. \quad (9)$$

Проінтегруємо останнє рівняння:

$$\begin{aligned} \int \frac{dz}{(\beta + \gamma z)} &= \frac{1}{\beta} \ln z - \frac{\gamma}{\beta} \int \frac{dz}{\beta + \gamma z} = \frac{1}{\beta} \ln z - \frac{1}{\beta} \int \frac{d(\beta + \gamma z)}{\beta + \gamma z} = \\ &= \frac{1}{\beta} \ln z - \frac{1}{\beta} \ln(\beta + \gamma z) = \frac{1}{\beta} (\ln z - \ln(\beta + \gamma z)) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{z}{\beta + \gamma z} \end{aligned} \quad (10)$$

Підставляючи отримане рівняння у ліву частину (7), маємо:

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{z}{\beta + \gamma z} = -t + C'. \quad (11)$$

Домножимо ліву і праву частину рівняння (11) на  $\beta$  і отримуємо:

$$\ln \frac{z}{\beta + \gamma z} = -\beta t + \beta C'. \quad (12)$$

Перейдемо у цьому рівнянні до експоненти:

$$\frac{z}{\beta + \gamma z} = e^{-\beta t} \cdot e^{C'} \quad (13)$$

Перепозначимо  $\beta C' = C''$  та визначаємо  $z = (\beta + \gamma z)e^{-\beta t} \cdot e^{C''}$ , (14)

або, розкривши дужки, отримуємо:  $z = \beta e^{-\beta t} e^{C''} + \gamma z e^{-\beta t} \cdot e^{C''}$  (15)

Для групування  $z$  перенесемо з (15) другий доданок у ліву частину рівняння, а праву частину залишимо без змін:

$$(1 - \gamma e^{-\beta t} \cdot e^{C''})z = \beta e^{-\beta t} \cdot e^{C''}, \quad (16)$$

тоді 
$$z = \frac{\beta e^{-\beta t} \cdot e^{C''}}{1 - \gamma e^{-\beta t} \cdot e^{C''}}. \quad (17)$$

Використовуючи початкову умову маємо:

$$z(t_0) = \frac{\beta e^{-\beta t_0} \cdot e^{C''}}{1 - \gamma e^{-\beta t_0} \cdot e^{C''}} = C^* - C_0 \quad (18)$$

Із отриманого рівняння треба знайти  $C''$ , позбавляючись в ньому дробу. Для цього групуємо члени при  $C''$  і отримуємо:

$$\beta e^{-\beta t_0} \cdot e^{C''} = (C^* - C_0) - \gamma e^{-\beta t_0} \cdot e^{C''} (C^* - C_0) \quad (19)$$

звідки 
$$e^{C'} (\beta e^{-\beta t_0} + \gamma e^{-\beta t_0} (C^* - C_0)) = C^* - C_0, \quad (20)$$

або 
$$e^{C'} = \frac{C^* - C_0}{e^{-\beta t_0} (\beta + \gamma (C^* - C_0))}; \quad (21)$$

тоді 
$$e^{C'} \cdot \beta e^{-\beta t_0} = \frac{C^* - C_0}{\beta + \gamma (C^* - C_0)} e^{-\beta t} \cdot e^{\beta t_0}. \quad (22)$$

Повернемось до рівняння (17) і підставимо  $e^{C'}$  з рівняння (22) і тоді одержимо:

$$\begin{aligned} z &= \frac{\beta \frac{C^* - C_0}{\beta + \gamma (C^* - C_0)} \cdot e^{-\beta(t-t_0)}}{1 - \gamma \frac{C^* - C_0}{\beta + \gamma (C^* - C_0)} \cdot e^{-\beta(t-t_0)}} = \\ &= \frac{\beta (C^* - C_0) e^{-\beta(t-t_0)}}{(\beta + \gamma (C^* - C_0)) - \gamma (C^* - C_0) e^{-\beta(t-t_0)}} = \\ &= \frac{\beta (C^* - C_0) e^{-\beta(t-t_0)}}{\beta + \gamma (C^* - C_0) (1 - e^{-\beta(t-t_0)})} = C^* - C(t), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C(t) &= C^* - \frac{\beta (C^* - C_0) e^{-\beta(t-t_0)}}{\beta + \gamma (C^* - C_0) (1 - e^{-\beta(t-t_0)})} = \\ &= C^* - \frac{\beta (C^* - C_0)}{\beta e^{\beta(t-t_0)} + \gamma (C^* - C_0) (e^{\beta(t-t_0)} - 1)} = \\ &= C^* - \frac{\beta (C^* - C_0)}{e^{\beta(t-t_0)} (\beta + \gamma (C^* - C_0)) - \gamma (C^* - C_0)}, \end{aligned} \quad (24)$$

Отже, остаточно отримано розв'язок рівняння (1).

Розглянемо окремий випадок для початку процесу масовіддачі, коли початковий час  $t_0 = 0$  і концентрація речовини в екстрагенті  $C_0 = 0$ .

Тоді, з рівняння (24), отримуємо:

$$C(t) = C^* - \frac{\beta C^*}{e^{\beta t} (\beta + \gamma C^*) - \gamma C^*} = C^* \left( 1 - \frac{\beta}{e^{\beta t} (\beta + \gamma C^*) - \gamma C^*} \right) \quad (25)$$

Мінімальний час екстрагування буде визначено за умови

$$C^* - C(t) = E, \quad (26)$$

де  $E > 0$  — відхилення поточної концентрації від рівноважної (задане мале число).

Підставимо  $C^* - C(t) = E$  у (25) і одержимо:

$$C^* - C(t) = \frac{\beta C^*}{e^{\beta t} (\beta + \gamma C^*) - \gamma C^*} = E. \quad (27)$$

Позбувшись дробу маємо :

$$\beta C^* = e^{\beta t} (\beta + \gamma C^*) E - \gamma C^* E \quad (28)$$

або 
$$e^{\beta t} (\beta + \gamma C^*) E = \beta C^* + \gamma C^* E = C^* (\beta + E\gamma). \quad (29)$$

Тоді 
$$e^{\beta t} = \frac{C^* (\beta + E\gamma)}{E(\beta + \gamma C^*)} \quad (30)$$

Прологарифмувавши останній вираз, маємо:

$$\beta t = \ln \frac{C^* (\beta + E\gamma)}{E(\beta + \gamma C^*)}. \quad (31)$$

Якщо чисельник і знаменник рівняння (31) поділимо на добуток  $(C^* \cdot E)$ , то отримаємо мінімальний час процесу для досягнення рівноважного стану системи:

$$t_{\min} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C^* (\beta + E\gamma)}{E(\beta + \gamma C^*)} \quad (32)$$

або 
$$t_{\min} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\gamma + \beta/E}{\gamma + \beta/C^*}. \quad (33)$$

Мінімальний час — це момент часу в який вперше відхилення від рівноважного стану буде дорівнювати  $E$ , а функція  $C(E)$  монотонно зростає. Отже, при  $t > t_{\max}$ , рушійна сила процесу досягне заданого малого значення  $E$ , або, інакше,  $C^* - C(t) < E$ .

Цей момент часу дорівнюватиме мінімальному значенню  $t_{\min}$  і відповідає уявленням про час релаксації процесу  $t_p$ , тобто час, за який рушійна сила процесу зміниться у « $e$ » разів (« $e$ » — основа натуральних логарифмів), зміст та експериментальне визначення якого для екстракційних процесів викладено в роботі [4].

При використанні рівняння (25) для визначення поточного значення концентрації або побудови екстракційних кривих за заданих умов процесу важливо знайти коефіцієнт  $\gamma$ , що враховує дифузійну нерівномірність при вилученні цільових компонентів. Коефіцієнт активності поверхні може бути інтерпретований як відношення активної її складової  $F_{\text{акт}}$  до повної геометричної поверхні частинки  $F_{\text{геом}}$ . [5]:  $\gamma = F_{\text{акт}} / F_{\text{геом}}$ .

На рис.1 показана екстракційна крива, що побудована за рівнянням (25) для умов вилучення сухих речовин із тканини цукрового буряка та нанесені експериментальні дані, що отримані при періодичному віброекстрагуванні.

При цьому, розрахований мінімальний час екстрагування, за заданими відхиленнями від рівноважного стану  $E = 1\%$ , об'ємному коефіцієнті масовіддачі  $\beta = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ , рівноважній концентрації  $6\%$ , складає 15 хв.

Таким чином, наведені результати математичного моделювання зовнішнього масообміну при екстрагуванні із рослинної сировини в умовах нестационарного перенесення речовини можливо використовувати при конструюванні та оптимізації екстракційної апаратури.

