

УДК 542.61:532.5
ББК 24.1
О-93

Кошевой Евгений Пантелеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, тел.: 8(861) 2752279;

Косачев Вячеслав Степанович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и аппаратов пищевых производств ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, тел.: 8(861) 2752279;

Рудич Евгений Михайлович, кандидат технических наук;

Схалыхов Анзаур Адамович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологий, машин и оборудования пищевых производств, декан технологического факультета ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», 385000, Республика Адыгея, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, тел.: 8(8772) 570412;

Чундышко Вячеслав Юрьевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры информационной безопасности и прикладной информатики ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», 385000, Республика Адыгея, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, тел.: 8(8772) 571133.

**ОЦЕНКА СВОЙСТВ ФАЗ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ
В ПРОЦЕССЕ CO₂ – ЭКСТРАКЦИИ И ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ
ГИДРОДИНАМИЧЕСКУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ
(рецензирована)**

В работе предприняты экспериментальные исследования вязкости и плотности наиболее распространенных CO₂-экстрактов, которые при экстрагировании слоя растительного материала входят в состав мисцеллы. Опыты по определению вязкости проводились с использованием капиллярного вискозиметра, плотность определяли пикнометрически.

Ключевые слова: Мисцелла, гидродинамическая неустойчивость, CO₂-экстракт, вязкость, плотность.

Koshevoy Eugeni Panteleevich, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Machines and Equipment for Food Production of FSBEI HPE «Kuban State Technological University», 350072, Krasnodar, 2 Moscow Str., tel.: (861) 2752279;

Kosachev Vyacheslav Stepanovich, Doctor of Technical Sciences, professor, professor of the Department of Machines and Equipment for Food Production of Kuban State Technological University, 350072, Krasnodar, 2 Moscow Str., tel.: (861) 2752279;

Rudich Eugeni Michailovich, Candidate of Technical Sciences;

Skhalyakhov Anzaur Adamovich, Doctor of Technical Sciences, associate professor, professor of the Department of Technology, Machinery and Food Processing Equipment, dean of the Technological Faculty of FSBEI HPE «Maikop State Technological University», 385000, Republic of Adyghea, Maikop, 191 Pervomayskaya Str., tel.: (8772) 570412;

Chundyshko Vyacheslav Yurievich, Candidate of Technical Sciences, associate professor, assistant professor of the Department of Information Security and Applied Informatics of FSBEI HPE «Maikop State Technological University», 385000, Republic of Adyghea, Maikop, 191 Pervomayskaya Str., tel.: (8772) 571133.

**ASSESSMENT OF PHASE PROPERTIES INTERACTING IN
THE PROCESS OF CO₂ - EXTRACTION AND DETERMINING HYDRODYNAMIC
INSTABILITIES**

(reviewed)

Experimental studies of the viscosity and density of the most common CO₂- extracts that become part of the miscella with the extraction of plant material have been conducted. Experiment's been conducted to determine the viscosity using a capillary viscometer, the density's been determined pycnometrically.

Keywords: miscella, hydrodynamic instability, CO₂- extract, viscosity, density.

Гидродинамическая неустойчивость определяет эффективность процесса экстрагирования [1]. Взаимодействующие фазы – твердые дисперсные частицы, содержащие экстрагируемые вещества и растворитель – в идеале должны иметь необходимый контакт. Жидкая фаза должна иметь свободный доступ к поверхности частиц и двигаться с достаточной скоростью относительно поверхности частиц. Причем такое взаимодействие должно быть со всеми частицами одинаковым, т.е. взаимодействие должно быть равномерным, а это возможно при идеальном гидро-динамически устойчивом взаимодействии смежных слоев твердой и жидкой фаз.

Обобщенное влияние разницы в свойствах (плотности и вязкости) взаимодействующих жидких фаз при различных направлениях движения потока по данным [1] представлено в таблице 1.

Если характеризовать стабильность вытеснения рангами (как указано в таблицах 1; 2; 3; 4) и принять направление потока «сверху вниз» как «+1», «снизу вверх» как «-1», то представленную таблицу можно обработать как факторный эксперимент с тем, чтобы количественно оценить влияние факторов на стабильность вытеснения.

Таблица 1 - Эффект условий течения на стабильность вытеснения жидких фаз из слоев

Направление потока	Знак $\Delta\rho=(\rho_{\text{верх ж.}}-\rho_{\text{низ ж.}})$	Знак $\Delta\mu=(\mu_{\text{верх ж.}}-\mu_{\text{низ ж.}})$	Стабильное вытеснение - ранг
↑ -	+	+	Нет – 1
↑ -	+	-	Высокое – 3
↑ -	-	+	Низкое – 2
↑ -	-	-	Полное – 4
↓ +	+	+	Высокое – 3
↓ +	+	-	Нет – 1
↓ +	-	+	Полное – 4
↓ +	-	-	Низкое – 2

На первом этапе факторного анализа включаем направление потока как фактор и при обработке находим, что наиболее значимое влияние из всех рассматриваемых факторов оказывает фактор разности плотностей $b_{\Delta\rho} = -0,5$. То есть стабильность вытеснения может быть повышена за счет того, что плотность нижнего слоя жидкости будет больше, чем плотность верхнего слоя. Это соответствует экстракции слоя дисперсного материала при подаче растворителя сверху.

Поэтому на втором этапе факторного анализа рассматриваем только одно направление «сверху вниз» и при обработке находим, что значимое влияние оказывают фактор разности плотности $b_{\Delta\rho} = -0,5$ и фактор разности вязкостей $b_{\Delta\mu} = +1$. То есть влияние разности плотности осталось то же, а влияние разности вязкостей проявилось в большей степени, и стабильность вытеснения будет расти, если вязкость верхнего слоя жидкости окажется больше вязкости нижнего слоя жидкости. Это в меньшей степени соответствует экстракции слоя дисперсного материала.

В работе предприняты экспериментальные исследования вязкости и плотности, наиболее распространенных CO₂-экстрактов, которые при экстрагировании слоя

растительного материала входят в состав мисцеллы.

Гидродинамическая неустойчивость, определяющая эффективность процесса экстракции [1], зависит от ряда факторов и в том числе из-за изменения вязкости и плотности в потоке жидкой фазы растворителя (мисцелле) при увеличении концентрации при экстрагировании слоя материала. Повышение эффективности процесса экстракции двуокисью углерода необходимо для обеспечения его конкурентоспособности, поэтому важно получить зависимости вязкости и плотности растворов экстрактов в двуокиси углерода от концентрации.

Опыты по определению вязкости проводились с использованием капиллярного вискозиметра, плотность определяли пикнометрически.

Если в составе экстракта преобладает, какой либо компонент, то в этом случае проще определяется молекулярная масса. Так, для экстракта семян кориандра основным компонентом является третичный спирт – линалоол, а для экстракта гвоздики фенол – эвгенол. Соответственно молекулярная масса линалоола – 154, а эвгенола – 164.

Таблица 2 - Результаты экспериментов по определению кинематической вязкости и плотности экстрактов

Экстракты					
гвоздики	кориандра	красного перца	мускатного ореха	лавра	Укропа
Плотность, кг/м ³					
980	840	880	900	920	880
Кинематическая вязкость, мм ² /с					
7,24	8,52	7,90	7,94	8,20	7,09

Зависимость динамической вязкости линалоола рассчитываем на основе его молекулярного строения по методу Ван-Вельцена, Кардозо и Лангенкампа [2]. В результате получена следующая формула:

$$\eta_{lin} = \exp \left[4,4167 \cdot \frac{118,9022 - T}{T} \right] \quad (1)$$

где η_{lin} – динамическая вязкость линалоола, Па с; T – температура, К.

Для расчета кинематической вязкости использовали экспериментально определенную плотность экстракта кориандра $\rho_{кор} = 840 \text{ кг/м}^3$ и таким образом при температуре 22⁰С получаем:

$$\nu_{lin} = \frac{\eta_{lin}(273 + 22)}{\rho_{кор}} = 8,525 \text{ мм}^2/\text{с} \quad (2)$$

Отмечаем, что расчетное значение кинематической вязкости линалоола практически точно совпадает со средним значением кинематической вязкости экстракта кориандра 8,52 мм²/с (см. таблицу 2) и опубликованными [3] данными.

Аналогичная зависимость получена для динамической вязкости эвгенола:

$$\eta_{evg} = \exp \left[4,5684 \cdot \frac{124,1248 - T}{T} \right], \text{ Па с} \quad (3)$$

Для расчета кинематической вязкости использовали экспериментально определенную плотность экстракта гвоздики $\rho_{гвозд} = 980 \text{ кг/м}^3$ и таким образом при температуре 22⁰С получаем:

$$\nu_{evg} = \frac{\eta_{evg}(273 + 22)}{\rho_{гвозд}} = 7,237 \text{ мм}^2/\text{с} \quad (4)$$

Расчетное значение кинематической вязкости эвгенола практически точно совпадает со средним значением кинематической вязкости экстракта кориандра 7,24 мм²/с

(смотри таблицу).

Учитывая, что процесс идет под давлением, ввели поправочную функцию [4] на основе обработки экспериментальных данных [5] по влиянию давления на вязкость оливкового масла, которое близко по своим свойствам к рассматриваемым экстрактам. Обработка представленных данных позволила получить зависимость:

$$\mu(P)/\mu_0 = 1,0 + 0,0104485 \cdot P + 0,0001907 \cdot P^2 \quad (5)$$

Оценка по полученной зависимости (5) степени влияния давления при рабочем режиме экстракции двуокисью углерода на вязкость экстрактов не превысила 6%.

Таким образом, располагая кинематическими вязкостями чистых компонентов, можно рассчитать кинематическую вязкость жидкой бинарной смеси определенного состава.

Для жидкой двуокиси углерода (компонент А) принимаем следующие параметры [6]:

$$\nu_A = 8,512 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}; \mu_A = 64,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па с}; \rho_A = 743 \text{ кг м}^{-3}; M_A = 44,01.$$

Расчеты вязкости для растворов экстрактов в двуокиси углерода выполним для экстракта из семян кориандра.

Используем подход [7] для создания математической модели вязкости раствора линалоола в жидкой углекислоте. За основу примем метод Макаллистера [2], в котором каждый из кластеров имеет свою индивидуальную вязкость, а общая вязкость смеси определяется из аддитивного взаимодействия химических потенциалов каждого кластера в смеси по формуле:

$$\nu_{mix} = \exp \left[x_a^3 \cdot \ln \nu_a + 3 \cdot x_a^2 \cdot x_b \cdot \ln \nu_{ab} + 3 \cdot x_a \cdot x_b^2 \cdot \ln \nu_{ba} + x_b^3 \cdot \ln \nu_b + R \right], \quad (6)$$

где

$$R = x_b^3 \cdot \ln \left(\frac{M_B}{M_A} \right) + 3 \cdot x_a \cdot x_b^2 \cdot \ln \left(\frac{1 + 2 \cdot \frac{M_B}{M_A}}{3} \right) + 3 \cdot x_a^2 \cdot x_b \cdot \ln \left(\frac{2 + \frac{M_B}{M_A}}{3} \right) - \ln \left(x_a + x_b \cdot \frac{M_B}{M_A} \right)$$

Данное уравнение содержит параметры ν_{ab} и ν_{ba} , которые и определяют особенности парного взаимодействия в соответствующих кластерах. Для низкомолекулярных органических смесей, не проявляющих полярных свойств, эти параметры могут быть определены из эмпирических уравнений [7], связывающих вязкости чистых компонентов с вязкостями этих кластеров.

$$\frac{\nu_{ab}}{(\nu_a^2 \cdot \nu_b)^{1/3}} = 0,8735 + 0,0715 \cdot \frac{(N_b - N_a)^2}{(N_a^2 \cdot N_b)^{1/3}} \quad (7)$$

$$\nu_{ba} = \nu_{ab} \cdot \left(\frac{\nu_b}{\nu_a} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Разрешая данные уравнения относительно параметров ν_{ab} и ν_{ba} , получаем следующие уравнения для их расчета:

$$\nu_{ab} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt[3]{\nu_a^2 \cdot \nu_b} \cdot \frac{(1747 \cdot \sqrt[3]{N_a^2 \cdot N_b} + 143 \cdot N_b^2 - 286 \cdot N_b \cdot N_a + 143 \cdot N_a^2)}{\sqrt[3]{N_a^2 \cdot N_b}} \quad (9)$$

$$\nu_{ba} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt[3]{\nu_a^2 \cdot \nu_b} \cdot \frac{(1747 \cdot \sqrt[3]{N_a^2 \cdot N_b} + 143 \cdot N_b^2 - 286 \cdot N_b \cdot N_a + 143 \cdot N_a^2)}{\sqrt[3]{N_a^2 \cdot N_b}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\nu_b}{\nu_a}} \quad (10)$$

В эти уравнения входят значения эквивалентных чисел углеродных атомов входящих в молекулы бинарной смеси. Эти числа могут быть рассчитаны на основе формулы [2]:

$$N_{ЭКВ} = N + \sum \Delta N_i \quad (11)$$

где N – действительное число углеродных атомов; $\Sigma \Delta N_i$ – структурные составляющие функциональных групп входящих в молекулу.

Для молекулы двуокиси углерода не содержащей функциональных групп эквивалентное число углеродных атомов совпадает с действительным числом углеродных атомов и равно единице.

Используя эти данные, рассчитали по уравнению (7) значение параметра $\nu_{ab} = 0,026$ St.

Используя полученное значение ν_{ab} , рассчитали по уравнению (8) второй параметр уравнения Макаллистера $\nu_{ba} = 0,119$ St.

Подставив эти значения в уравнение Макаллистера (6), получаем возможность, определить функциональную зависимость изменения вязкости раствора линалоола (экстракта семян кориандра) в жидкой двуокиси углерода, которая после преобразования принимает вид:

$$\nu_{mix} = \frac{3,74 \cdot 10^{-2}}{44 + 109 \cdot x_b} \exp \left[x_b \cdot (12,027 - 6,30252 \cdot x_b + 0,12684 \cdot x_b^2) \right], \text{ St} \quad (12)$$

Изменение кинематической вязкости в области рабочих концентраций весьма значительно. При этом изменение вязкости раствора может превосходить вязкость чистой жидкой двуокиси углерода почти в три раза. Изменение кинематической вязкости, носит нелинейный характер в области рабочих концентраций.

Для расчета динамической вязкости, необходимо определить и плотность жидкой бинарной смеси определенного состава, которую можно рассчитать по закону Амага [2]:

$$V_m^L = \sum_j x_j \cdot V_j^L \quad (13)$$

где V_j^L – мольный объем чистой жидкости j; x_j – мольная доля компонента j.

Плотность жидкой бинарной смеси определяется по соотношению:

$$\rho_m^L = \frac{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B}{V_m^L} \quad (14)$$

где M_A и M_B – молекулярные массы компонентов А и В.

Для построения модели плотности раствора линалоола в двуокиси углерода будем использовать мольные объемы чистых компонентов, рассчитанные по формулам:

$$V_a = \frac{44,01 \cdot \kappa_2}{743 \cdot \kappa_2 / \text{м}^3} = 0,059 \text{ м}^3 - \text{мольный объем жидкой двуокиси углерода}$$

$$V_b = \frac{154 \cdot \kappa_2}{840 \cdot \kappa_2 / \text{м}^3} = 0,183 \text{ м}^3 - \text{мольный объем линалоола}$$

Зная мольные объемы смеси можно получить зависимость изменения плотности смеси в зависимости от концентрации линалоола в ней:

$$\rho_{lin} = \frac{x_a \cdot 44,01 + x_b \cdot 154}{x_a \cdot V_a + x_b \cdot V_b} \quad (15)$$

ВЫВОД

Полученные данные по изменениям вязкости и плотности мисцелл при CO₂-экстракции позволяют отметить существенное влияние концентрации и прогнозировать гидродинамическую неустойчивость в процессе экстракции.

Литература:

- Spaninks J.A.M. Design procedures for solid-liquid extractors and effect of hydrodynamic instabilities on extractor performance // Agr. Res. Repts. 1979. 885. 100 p.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures Containing n-Hexane + Components of Pine Resins and Essential Oils at 298.15 K / Cornelli F. [и др.] // J. Chem.

Eng. Data. 2002. Vol. 47. P. 93-97.

4. A New Model for Calculating the Viscosity of Pure Liquids at High Pressures / Martins R. J. [и др.] // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. P. 3824-3830.

5. Schaschke C. J., Abid S., Heslop M. J. Evaluation of a Falling Sinker-Type Viscometer for the Measurement of Olive Oil Viscosity at High Pressure. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering 27-31 August 2006. Prague, Czech Republic.

6. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. 546 с.

7. Nhaesi A.H., Asfour A-F.A. Prediction of the McAllister Model Parameters from Pure Component Properties of Regular Binary Liquid Mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. P. 4893-4897.

References:

1. Spaninks J.A.M. Design procedures for solid-liquid extractors and effect of hydrodynamic instabilities on extractor performance // Agr. Res. Repts 1979, № 885. 100 p.

2. Reed R., J. Prausnitz, Sherwood T. The Properties of Gases and Liquids: a reference guide. L.: Chemistry, 1982. 592 p.

3. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures Containing n-Hexane + Components of Pine Resins and Essential Oils at 298.15 K. / Cornelli F. [and oth.]// J. Chem. Eng. Data 2002 , Vol. 47. P. 93-97.

4. A New Model for Calculating the Viscosity of Pure Liquids at High Pressures/ Martins R. // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. P. 3824-3830.

5. Schaschke C. J., Abid S., Heslop M. J. Evaluation of a Falling Sinker-Type Viscometer for the Measurement of Olive Oil Viscosity at High Pressure. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering. 27-31 August, 2006. Prague, Czech Republic.

6. Altunin V.V. Thermo-physical properties of carbon dioxide. M.: Publishing Standards, 1975. 546 p.

7. Nhaesi A.H., Asfour A-F.A. Prediction of the McAllister Model Parameters from Pure Component Properties of Regular Binary Liquid Mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. P. 4893-4897.