

Горбунов К.О., к.техн.н., професор, Пономаренко Г.В., к.техн.н., доцент,  
Миронов А.М., к.техн.н., ст.викладач, Ільченко М.В., к.техн.н., ст.викладач,  
Школьнікова Т.В., к.техн.н., доцент, Мельник Т.В., к.іст.н., доцент

## **МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ РЕЧОВИНИ У СИСТЕМІ: ТВЕРДЕ ТІЛО–РІДИНА**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків*

**Ключові слова:** екстрагування, двофазне середовище, дифузія, частка, пора, контакт, екстрагент, псевдокаталітична реакція.

### **Вступ**

Процес екстрагування речовини в системі тверде тіло-рідина є одним з основних процесів хімічної, фармацевтичної, біотехнологічної галузей. Цей процес має дві стадії. Одна з них – стадія масообміну усередині твердого тіла, яка в силу відсутності у останнього плинності, носить дифузійний характер. В результаті цього процесу речовина, що витягується, доставляється екстрагентом на поверхню тіла. Інша стадія процесу екстрагування полягає в тому, що речовина, яка витягується з поверхні тіла, відноситься потоком рідини або газу. Друга стадія, на відміну від першої, має гідродинамічний характер. У реальних технологіях в ролі твердого тіла виступають агрегати часток, пов'язані між собою через майданчики міжчасткових контактів. Самі частки можуть мати скільки завгодно складну структуру, наявність якої намагаються так чи інакше врахувати при описі процесу внутрішньочасткової дифузії. При цьому коефіцієнти дифузії найчастіше визначаються експериментальним шляхом або в результаті обробки експерименту так, що вони є підганяльними параметрами, які не відображають структуру матеріалу. Гідродинамічна стадія процесу використовує різні моделі внутрішнього простору агрегатів часток. Такі моделі використовують результати рішення гідродинамічних завдань в областях різної геометричної форми і бувають детермінованими і недетермінованими.

### **Аналіз ситуації в області проблеми.**

#### **Дифузійна стадія**

Дифузія і масопередача традиційно розуміються як процеси, що описуються рівняннями Фіка або їх ускладненими варіантами. Ці варіанти є результатом моделювання різноманітних явищ, які супроводжують перенесення речовини. Усю безліч явищ можна упорядкувати за ознаками постійності коефіцієнта дифузії. Процеси, в яких коефіцієнт дифузії вважається постійним, можна ускладнити введенням різних просторово і поверхнево розподілених джерел і стоків, і обліком кореляцій між частками в різних порядках [1].

Процеси, в яких коефіцієнт дифузії не можна вважати постійним, можуть бути, у свою чергу, поділені на дві групи. До однієї групи слід віднести процеси, що відбуваються в однорідному середовищі із залежним від концентрації коефіцієнтом дифузії.

До іншої групи слід віднести процеси перенесення речовини в неоднорідних середовищах [2,3].

Такі середовища є складною композицією однорідних середовищ з різними коефіцієнтами дифузії. Складний характер перенесення речовини в таких середовищах обумовлений міжфазними явищами і різною природою перенесення в різних елементах композиції (молекулярна дифузія, конвекція) [4].

Для однорідних матеріалів коефіцієнт дифузії найчастіше є скалярною величиною і зазвичай знаходиться з даних експерименту. Ускладнення дифузійного перенесення в клітинних системах викликане наявністю клітинних стінок і неоднорідної багатофазної структури. Клітинні стінки (мембрани) мають властивості, що різко відрізняються від властивостей самих клітин. У цих стінках часто є присутніми спеціальні речовини, що є переносниками речовин – учасників клітинного обміну.

Мікронеоднорідна багатофазна структура клітин обумовлена безліччю різноманітних внутрішньоклітинних включень, розміри і фазовий стан яких змінюється у широких межах.

Суть екстракції, як одного з методів отримання речовин, полягає у селективному витягу певної речовини із складної суміші, що знаходяться в хімічному або фізико-хімічному зв'язку.

Екстракція включає масопередачу як складову частину, але не зводиться до неї. Поза проблемним полем масопередачі лежить процес селективного відбору однієї з декількох певних речовин, яка з потреби являє собою сукупність хімічних реакцій. Тому будь-який опис процесу екстракції без урахування цієї обставини, в принципі, не може бути повним і правильним і охоплювати усю сукупність спостережуваних явищ.

Вважаючи, що екстракція включає стадію хімічних реакцій, слід поставити питання про кінетичні закономірності цих реакцій. Існує ціла ієрархія кінетичних механізмів, придатних для опису хімічної стадії процесу екстракції. У цій ієрархії можна вказати найпростіші механізми по аналогії з механізмами хімічної кінетики в неорганічному каталізі [5]. Значний експериментальний і теоретичний матеріал у цій області демонструє величезну різноманітність режимів протікання реакції. Подібної різноманітності природньо чекати від хімічної стадії процесу екстракції, якщо використовувати прості реакції, які нижче називатимуться псевдокаталітичними. Ця назва вказує на елементи подібності з каталітичними реакціями, що полягають в утворенні проміжних сполук між реагентами та розчинником.

### **Гідродинамічна стадія**

При описі гідродинамічної стадії використовують різні моделі порового простору. При цьому розрізняють регулярні і нерегулярні порові простори [6-8]. Регулярні мають однакові ближній і далекий порядки по аналогії з порядком в ідеальних кристалах. Нерегулярні порові простори мають неспівпадаючі ближній і далекий порядки. Причиною неспівпадіння порядків є непостійність координаційного числа упаковки для виділеної частки і зміна розмірів часток. Обидві причини відносяться до передісторії агрегату часток, тобто, від того, як він був виготовлений. Додаткові істотні можливості при описі порового простору з'являються, якщо використати різні масштаби. Один масштаб завжди пов'язаний з розміром пір між частками. Інші масштаби породжуються геометрією каналів, що забезпечують комунікацію між порами. Особливою проблемою є опис поведінки реології рідкої фази як суміші екстрагента і речовини, що витягується.

Ця поведінка може бути результатом як процесу зміщення, так і взаємодії рідкої фази з поверхнею частки в мікрмасштабі [6–8].

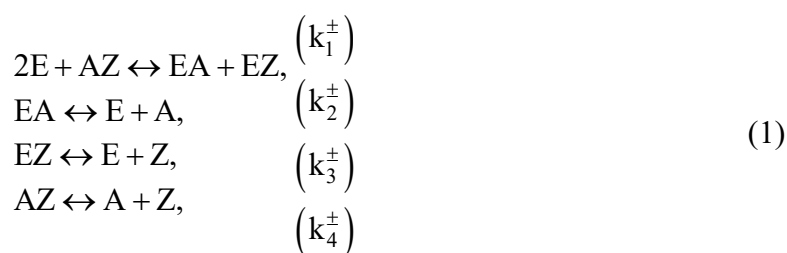
### **Постановка завдання**

Завдання наведеної роботи полягає в тому, щоб для дифузійної стадії процесу екстрагування в системі: тверде тіло-рідина застосувати апарат хімічної кінетики, розроблений для реакцій каталізу, сформулювати рівняння Петровського-Піскунова-Колмогорова-Тьюрінга, продемонструвати принципову можливість врахування міжмолекулярної взаємодії екстрагенту і речовини, що екстрагується, і структури твердого тіла. Інше завдання роботи полягає в створенні рамкової моделі порового простору і гідродинаміки у ньому, ґрунтуючись на детермінованому підході і використовуючи два характерні масштаби.

### **Загальна частина**

#### **Дифузійна стадія**

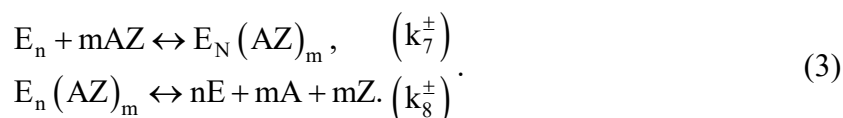
Для запису простих механізмів реакцій позначимо екстрагент через E, речовину, що екстрагується, Z, фаза-носії через A. Запишемо такі дві системи хімічних реакцій:



в яких  $k_1^\pm (1=1\dots 6)$  – константи швидкостей прямих та зворотних реакцій.

У першій реакції з (1) відбувається розщеплювання зв'язку між A і Z з утворенням проміжних речовин EA і EZ. У другій, третій і четвертій реакціях відбувається утворення вільних речовин E, A, Z. При тих або інших стадіях можливе виділення речовини, що екстрагується, у вигляді з'єднання EZ.

Ускладнення представлених механізмів можливе на шляху деталізації окремих реакцій. Прикладом такої деталізації стосовно механізму (2) є реакція з утворенням проміжних комплексів:



Якщо головний розщеплюваний комплекс має вигляд  $n(Z_mA)$ , то це може привести до утворення проміжних комплексів  $E_lZ_m$  і  $E_kA_s$ , де k, l, m, n, s – натуральні числа. Внутрішньоклітинне середовище не можна вважати рідиною, тому замість конвектив-

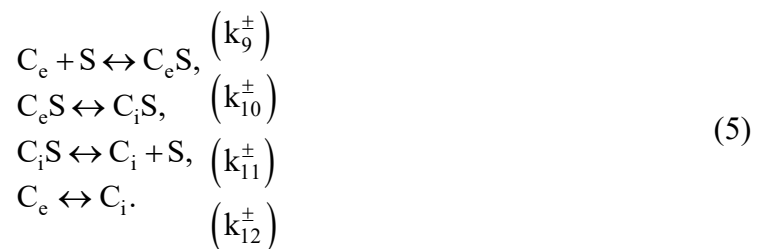
ного дифузійного перенесення необхідно розглядати молекулярний для усіх учасників реакцій (1), (2). Кожен учасник має свій коефіцієнт дифузії. Окрім молекулярного дифузійного перенесення існує перенесення в полі зовнішньої сили. Характеристикою такого перенесення є «рухливість»  $b_u$  і повне рівняння дифузії набирає наступного вигляду [9]:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + b_u * \nabla U = D_s \Delta C_s, \quad (4)$$

де  $U$  – потенціал зовнішньої сили. Це рівняння нагадує рівняння конвективної дифузії у рідині, швидкість якої дорівнює  $b_u * \nabla U$ .

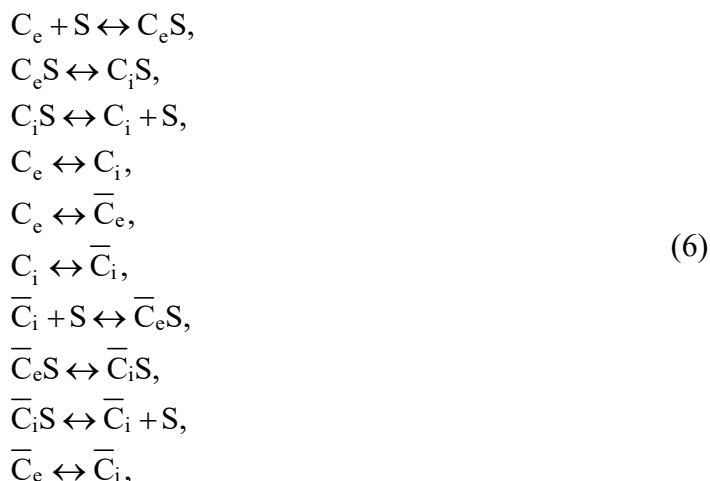
У ролі зовнішньої сили може виступати градієнт міжмолекулярного потенціалу взаємодії речовин – учасників реакцій. Необхідно мати на увазі, що систему реакцій (1), (2) можна вважати однозначно визначеною тільки після завдання усіх коефіцієнтів дифузії, рухливостей, міжмолекулярних потенціалів і констант швидкості реакції. Процес перенесення в клітинних стінках сильно відрізняється від внутрішньоклітинного. Їх наявність необхідно враховувати при формулюванні граничних умов для завдань дифузії. Якби стінок не було, то для цих цілей цілком підійшли б умови першого, другого і третього роду. Для завдання з перенесенням через клітинні стінки перерахованих умов недостатньо, оскільки в клітинних стінках і на їх поверхнях можуть відбуватися хімічні реакції.

Аналіз літературних джерел стосовно цілей цього розділу вказує на те, що разом із звичайною дифузією, званою пасивною, відбувається і опосередкований транспорт. У моделі опосередкованого транспорту розрізняють субстрат (речовина, яка переноситься) і речовина, яка переносить. Для механізмів перенесення з екстрагентом  $S$ , що має дві модифікації  $C_0$  на зовнішній стороні клітини і  $C_1$  на внутрішній стороні клітини, можна записати таку систему реакцій перенесення [4]:



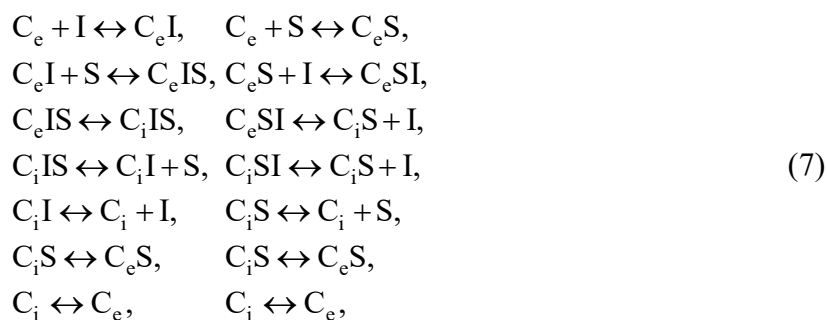
Реакції системи (5) відбуваються в різних місцях клітинної стінки. Перша реакція відбувається на межі клітинної стінки і зовнішнього середовища. Друга реакція – усередині клітинної стінки. Далі слідує дифузійне перенесення комплексу  $C_i S$  на межі клітинної стінки і внутрішньоклітинного середовища, де відбувається відновлення  $C_i$  до  $C_e$  і звільнення субстрату.

У клітинній стінці в якості типового можна застосувати наступний механізм перенесення:



де  $C_e$  і  $C_i$  – додатковий екстрагент до речовини  $S$  в двох модифікаціях. При розгляданні перенесення іонів необхідно враховувати розподіл електричного поля в клітинній стінці.

Існує так званий «зв'язаний» транспорт, учасником якого є іон  $I$ . Прикладом системи хімічних реакцій перенесення в цьому випадку можуть служити такі реакції [4, 9]:



З цих прикладів видно, що механізми реакцій в клітинних стінках подібні до механізмів екстракції в міжклітинному середовищі, і навіть можуть перевершувати їх в складності.

### Рівняння внутрішнього переносу

Рівняннями внутрішнього переносу є рівняння хімічної кінетики з молекулярною дифузиею. Для запису цих рівнянь для механізмів (1) і (2) введемо такі позначення для концентрацій речовин – учасників реакцій:  $C_E, C_{AZ}, C_{EA}, C_{EZ}, C_A, C_Z$ . Тоді рівняння процесу екстракції приймають для механізму (1) наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
 \dot{C}_E &= D_E \nabla^2 C_E - k_1^+ C_E^2 + k_1^- C_{EA} C_{EZ} + k_2^+ C_{EA} - k_2^- C_E C_A + k_3^+ C_{EZ} - k_3^- C_E C_Z, \\
 \dot{C}_{AZ} &= D_{AZ} \nabla^2 C_{AZ} - k_1^+ C_E^2 C_{AZ} + k_1^- C_{EA} C_{EZ} - k_4^+ C_{AZ} + k_4^- C_A C_Z, \\
 \dot{C}_{EA} &= D_{EA} \nabla^2 C_{EA} + k_1^+ C_E^2 C_{AZ} - k_1^- C_{EA} C_{EZ} - k_2^+ C_{EA} + k_2^- C_E C_Z, \\
 \dot{C}_{EZ} &= D_{EZ} \nabla^2 C_{EZ} + k_1^+ C_E^2 C_{AZ} - k_1^- C_{EA} C_{EZ} - k_3^+ C_{EZ} + k_3^- C_E C_Z, \\
 \dot{C}_A &= D_A \nabla^2 C_A + k_2^+ C_E^2 C_{AZ} - k_1^- C_{EA} C_{EZ} + k_4^+ C_{AZ} - k_4^- C_E C_Z, \\
 \dot{C}_Z &= D_Z \nabla^2 C_Z + k_3^+ C_A C_Z + k_4^+ C_{AZ} - k_4^- C_A C_Z,
 \end{aligned} \tag{8}$$

де  $D_E, D_{AZ}, D_{EA}, D_{EZ}, D_A, D_Z$  – коефіцієнти дифузії речовин – учасників реакції.

Для механізму (2) з списку концентрацій необхідно виключити  $C_A$  і  $C_{EAZ}$ . Відповідні рівняння можна записати так:

$$\begin{aligned}
 \dot{C}_E &= D_E \nabla^2 C_E - k_1^+ C_E C_{AZ} + (k_1^- + k_2^+) C_{EAZ} - k_2^- C_E C_A C_Z, \\
 \dot{C}_{AZ} &= D_{AZ} \nabla^2 C_{AZ} - k_1^+ C_E C_{AZ} + k_1^- C_{EAZ}, \\
 \dot{C}_{EAZ} &= D_{EAZ} \nabla^2 C_{EAZ} - k_1^+ C_E C_{AZ} - (k_1^- + k_2^+) C_{EAZ} + k_2^- C_E C_A C_Z, \\
 \dot{C}_A &= D_A \nabla^2 C_A + k_2^+ C_{EAZ} - k_2^- C_E C_A C_Z, \\
 \dot{C}_Z &= D_Z \nabla^2 C_Z + k_2^+ C_{EAZ} - k_2^- C_E C_A C_Z.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Ці рівняння мають не найзагальніший вигляд, оскільки не враховують наявність перенесення під дією зовнішньої сили. Визначення рухливості є дуже важким завданням, коректне рішення якого не може бути знайдене без залучення методів кінетичної теорії конденсованих середовищ. Такий шлях складний, тому часто використовується феноменологічний або експериментальні підходи.

Виключення складає один простий граничний випадок броунівського руху важкої частки в рідині, що складається з молекул з масою, набагато менше маси важкої частки [9]. В цьому випадку є справедливим співвідношення Ейнштейна, що виражають пропорціональність коефіцієнта дифузії і рухливості.

В моделі важкої частинки, зануреної у рідину, що складається з легких молекул, рухливість  $b_u$  пов'язана з коефіцієнтом дифузії таким  $D_f = k_B T_f b_u$ , де  $k_B$  – постійна Больцмана, а  $T_f$  – температура рідини. Рухливість  $b_u$  зворотно пропорційна Стоксовій силі опору, в яку входить в'язкість рідини, що несе. При малій концентрації важких часток в'язкість системи важких і легких молекул пропорційна величині концентрації з коефіцієнтом Ейнштейна [3]. Таким чином, коефіцієнт дифузії і рухливість залежать від концентрацій речовин.

Описаний тут випадок суміші важких і легких часток (молекул) демонструє наявність зворотного впливу концентрації речовин – учасників реакції на коефіцієнти перенесення. У загальному випадку модель Стоксового опору непридатна для опису взаємодії молекул з внутрішньоклітинним середовищем, і залежності коефіцієнтів від концентрації слід визначати експериментально. Допомогти в цьому можуть загальні закономірності багатокомпонентної дифузії, отримані у рамках термодинаміки нерівномірних процесів, але ця тема далеко виходить за рамки цього дослідження [7, 8].

Задамося метою кількісного опису рівнянь внутрішнього масопереносу в середовищі з клітинними стінками. Щоб не залежати від конкретних механізмів перенесення (5)–(7), позначимо хіміко-кінетичні частини відповідних рівнянь через  $f_Z^m(C_Z^m, C_{Ej}^m)$ , де індекс  $m$  означає належність до клітинної стінки, а  $C_{Ej}^m$  – концентрації речовин-переносників. Загальний вигляд рівнянь (5)–(7) в цих означеннях наступний:

$$\begin{aligned} \frac{dC_Z^m}{dt} &= D_2 \nabla^2 C_Z^m + f_Z^m(C_Z^m, C_{Ej}^m); \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \frac{dC_{Ej}^m}{dt} &= D_{Ej} \nabla^2 C_{Ej}^m + f_{Ej}^m(C_Z^m, C_{Ej}^m). \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned} \tag{10}$$

З першого рівняння можна визначити різницю значень потоку речовини  $E$  та його концентрацій на зовнішній і внутрішній сторонах клітинної стінки в стаціонарних умовах. Запишемо відповідні вирази для випадку одного виміру:

$$\left. \frac{dC_Z^m}{dx_m} \right|_{x_m=0} - \left. \frac{dC_Z^m}{dx_m} \right|_{x_m=h_m} = \int_0^{h_m} dx_m f_Z^m(C_Z^m, C_{Ej}^m) \tag{11}$$

$$C_Z^m(0) - C_Z^m(h_m) = \int_0^{h_m} dx_m \int_0^{x_m} dx_m f_Z^m(C_Z^m, C_{Ej}^m), \tag{12}$$

де  $h_m$  – товщина клітинної стінки,  $x_m$  – внутрішня координата у напрямку, перпендикулярному поверхні шару.

Із-за несумірності масштабів клітини і клітинної стінки, доцільно перейти до таких рівнянь внутрішнього перенесення, які враховують наявність клітинних стінок через розриви концентрації на межах клітин. При такому описі поле концентрації в деякій області, що складається з великої кількості клітин, має ділянки гладкості і розриви з амплітудою (12). Розподіл розривів в загальному випадку можна вважати однорідним, а їх амплітуду – залежною від великомасштабної координати. Потік речовини усередині клітин визначається градієнтом концентрації на гладких ділянках, тому для переходу до градієнта середньої концентрації на довжині, що включає розриви, необхідно включити величини стрибків концентрації. Сказане означає, що в рівнянні внутрішнього масопереносу необхідно зробити таку підстановку:

$$\nabla^2 C_Z \rightarrow \nabla^2 C_Z + \frac{1}{2} \int_0^1 du \int_0^u f_Z^m(C_Z^m, C_{Ej}^m), \tag{13}$$

де  $\nabla^2 C_Z$  у правій частині слід розуміти як оператор Лапласа за великомасштабними змінними.

Концентрації  $C_Z^m$  и  $C_{Ej}^m$  залежать як від великомасштабних, так і від дрібномасштабних змінних. Концентраційні функції  $f_Z^m$  та  $f_{Zj}^m$  можна розкласти в ряд Тейлора поблизу точки з деякою великомасштабною координатою по дрібномасштабній. Результатом такого розкладання, стосовно правої частини (13) після підстановки її в (18) і (19), є такі рівняння для речовини Z:

$$D_Z \nabla^2 C_Z + \frac{1}{8} f_Z^m(C_Z, C_{Zj}) + \frac{1}{8} * \frac{df_Z^m}{dC_Z} \nabla C_Z + \frac{1}{8} \sum_j \frac{df_{Ej}^m}{dC_{Ej}} \nabla C_{Ej} + f_Z(C_Z, C_E, C_{AZ}, C_{EAZ}, C_A), \quad (14)$$

де  $f_Z(\dots)$  – скорочене позначення для хіміко-кінетичної частини рівняння для Z з (8) або (9). Аналогічне рівняння слід записати і для усіх речовин-учасників реакцій в клітині. При такому підході концентрації речовин-переносників слід вважати заданими до початку рішення задачі перенесення.

Рівняння типу (14) вже не містять дрібномасштабних координат і не вимагають знання детального розподілу концентрації усередині клітинних стінок. Інформація про це присутня у великомасштабних рівняннях у вигляді доданків, залежних від градієнтів речовин – переносників по великомасштабних змінних.

Рівняння (14) повинні вирішуватися із звичайними граничними умовами.

Розглянемо деякі загальні властивості рівнянь (8) і (9). Для процесу екстракції, що відбувається в малов'язкому рідкому середовищі з ідеальним перемішуванням, дифузійними доданками можна нехтувати. Для рівнянь (8), що залишилися, можна вказати такі закони збереження:

$$\begin{aligned} \dot{C}_A + \dot{C}_Z &= \dot{C}_E - \dot{C}_{AZ}, \\ \dot{C}_{EZ} + \dot{C}_Z &= \dot{C}_{EA} + \dot{C}_A, \\ \dot{C}_E + \dot{C}_{EA} &= \dot{C}_Z, \end{aligned} \quad (15)$$

а для рівнянь (9), що залишилися, такі закони:

$$\begin{aligned} \dot{C}_E + \dot{C}_{EAZ} &= 0, \\ \dot{C}_A - \dot{C}_Z &= 0, \\ \dot{C}_E - \dot{C}_{AZ} &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Підстановка (15) в (8) і (16) в (9) призводить до скорочення числа рівнянь хімічної кінетики. Рівняння, що залишилися, можна записати так:



$$\begin{aligned}\dot{C}_E &= -k_1^+ C_E^2 C_{AZ} + k_1^- (C_Z - C_E - C_2)(C_1 - C_2 - C_{AZ}) + \\ &+ k_2^+ (C_Z - C_E - C_2) - k_2^- (C_E - C_{AZ} + C_Z + C_3), \\ \dot{C}_{AZ} &= -k_1^+ C_E^2 C_{AZ} + k_1^- (C_Z - C_E - C_2)(C_Z - C_2 - C_{AZ}), \\ \dot{C}_Z &= k_3^+ (C_1 - C_2 - C_{AZ}) - k_3^- C_E C_Z;\end{aligned}\tag{17}$$

$$\begin{aligned}\dot{C}_E &= -k_1^+ C_E (C_E - C_Z - C_6) + (k_1^- + k_2^+) (C_4 - C_E) - k_2^- C_E C_Z (C_5 + C_2), \\ \dot{C}_Z &= k_2^+ (C_4 - C_E) - k_2^- C_E C_Z (C_5 + C_2),\end{aligned}\tag{18}$$

де сталі повинні визначитися з початкових умов. Якщо реакції (8) і (9) відбуваються в твердому середовищі, то нехтувати дифузійними членами не можна, і реакції набувають дифузійно-контрольованого характеру. Рівняння дифузії з хімічною кінетикою мають аналоги законів збереження для механізму (8), які виглядають таким чином:

$$\begin{aligned}\dot{C}_A + \dot{C}_Z - \dot{C}_E + \dot{C}_{AZ} &= \nabla^2 (D_A C_A + D_Z C_Z - D_E C_E - D_{AZ} C_{AZ}), \\ \dot{C}_{EZ} + \dot{C}_Z - \dot{C}_{EA} - \dot{C}_A &= \nabla^2 (D_{EZ} C_{EZ} + D_Z C_Z - D_{EA} C_{EA} - D_A C_A), \\ \dot{C}_E + \dot{C}_{EA} - \dot{C}_Z &= \nabla^2 (D_R C_E + D_{EA} C_{EA} - D_Z C_Z).\end{aligned}\tag{19}$$

Аналогічні співвідношення для механізму (9) виглядають так:

$$\begin{aligned}\dot{C}_E - \dot{C}_{EAZ} &= \nabla^2 (D_E C_E + D_{EAZ} C_{EAZ}), \\ \dot{C}_A - \dot{C}_Z &= \nabla^2 (D_A C_A + D_Z C_Z), \\ \dot{C}_E - \dot{C}_{AZ} - \dot{C}_Z &= \nabla^2 (D_E C_E - D_{AZ} C_{AZ} - D_Z C_Z).\end{aligned}\tag{20}$$

При описі процесу екстракції в рідких і, особливо, в твердих середовищах часто використовують поняття коефіцієнта внутрішньої дифузії або внутрішнього масопереносу. Цей коефіцієнт, по суті, не є постійною величиною, а залежить від безлічі чинників і часу процесу. Характер цього коефіцієнта багато в чому визначає вид екстракційних кривих [2].

Одним з джерел складної поведінки коефіцієнта внутрішньої дифузії є мікрогетерогенна будова середовища, наприклад, капілярно-пористого [2, 3, 10–15]. Іншим джерелом складної поведінки є хіміко-кінетичні особливості процесу екстракції як псевдokatалітичного процесу, що проявляють себе і в мікрогетерогенному середовищі.

Криві екстракції, що є результатом експериментів, зіставляються з розрахунковими кривими якої-небудь моделі масообміну. В результаті цього зіставлення знаходять коефіцієнт внутрішньої дифузії [2, 9]. Тим самим відбувається проектування результатів зміни концентрації по хіміко-кінетичному механізму на результати зміни по чисто масообмінному механізму.

Зв'язок між істинним коефіцієнтом дифузії  $\bar{D}_S$  для деякої речовини-учасника хімічних реакцій (8) або (9), або будь-яких інших, і спостережуваним коефіцієнтом дифузії  $\bar{D}_S$  може бути виражений співвідношенням:

$$\bar{D}_S = D_S \left( 1 + \frac{1}{\omega D_S} \right) \int \frac{f_C(C_S, \dots) d\omega}{\nabla^2 C_S}, \quad (21)$$

де  $\omega$  – об’єм частки (елементу середовища), а  $f_C$  – хіміко-кінетична частина рівнянь переносу.

На хід екстракції в краплях і твердих частках, що омиваються потоком, значний вплив роблять умови зовнішньої масовіддачі на міжфазних межах [3, 5]. Умови на міжфазних межах виражають принцип рівності потоків речовини у фазах в стаціонарних умовах. Використання таких умов при скороченому описі процесу екстракції в дисперсній фазі, коли метою є опис зміни в часі середніх концентрацій, призводить до рівняння:

$$\frac{d\langle C_S \rangle \omega}{dt} = \frac{1}{\omega} \Phi d\vec{\delta}_\omega * \vec{e}_j \beta_{sf}^e (C_S(\Gamma, t) - C_f(t)) + \langle f_C(C_S, \dots) \rangle \omega, \quad (22)$$

у запису якого визначення  $\langle \dots \rangle \omega$  говорить про усереднення за об’ємом  $d\delta_\omega$  частки.

### Гідродинамічна стадія

Сукупність часток, що становлять тверду фазу, бере участь в колективному русі, в ході якого частки відчувають зсувні та об’ємні деформації. Ці деформації зменшують пористість і проникність двофазного середовища. Останнє є причиною розузгодження рухів рідкої і твердої фаз. У наведеній роботі, без обмеження спільності, прийнято, що частки мають форму, близьку до ізотропної. Поровий простір має двокомпонентну структуру. Одна компонента є сукупністю міжчасткових пір, а інша – сукупність твердо-рідких міжчасткових контактів. В силу руху середовища, як цілого, і наявності в ньому напруги, форма і розміри міжчасткових контактів змінюються. Твердо-рідкі контакти забезпечують зв’язок між міжчастковими порами. Характерний розмір пори, що припадає на одну частку, можна, з точністю до коефіцієнта форми, виразити через загальну пористість середовища таким чином:

$$\delta = \left( \frac{m_0}{n_0 \xi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{1 - m_0}{m_0} \cdot \frac{m(t)}{1 - m(t)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot d(t), \quad (23)$$

де  $\delta$  – розмір пори, що припадає на одну частку,  $m, m_0$  - значення пористості у початковий момент часу,  $m^3/m^3$ ;  $n_0$  – координаційне число частки,  $\bar{b}/p$ ;  $\xi$  – параметр порядку для координаційного числа,  $\bar{b}/p$ ;  $m(t)$  – поточне значення пористості,  $m^3/m^3$ ;  $t$  – час, с;  $d$  – характерний розмір частки, м. Для випадку, в якому загальна частина пористості приходить на пори так, що пористістю твердо-рідких контактів можна знехтувати, для проникності середовища можна записати наступний вираз:

$$\Pi = \left( \frac{2}{\pi} \right)^4 \cdot \frac{1}{K^4} \cdot \frac{\sqrt{3}}{320} \cdot \left( \frac{m(t)}{1 - m(t)} \right)^{\frac{4}{3}} \cdot d^2(t). \quad (24)$$

В якому  $K$  – звивистість, б/р;  $\Pi$  – проникність,  $m^2$ . Формули (23) і (24) дозволяють моделювати процеси проникнення екстрагента в частки і витягання речовини, якщо взяти до уваги усі можливі шляхи руху суміші екстрагента і речовини, що витягується. Рідка фаза потрапляє в пори через їх поверхню і через твердо-рідкий контакт. Рух рідкої фази в контакті визначається його будовою, а саме, формою часток, спектром мікрошорсткостей поверхні часток, мікромасштабними деформаціями. Гідродинамічне завдання, що описує такий рух, є завданням підшипникової гідродинаміки. Ця остання має такі відмітні риси: довжина, що змінюються, і товщина контакту, зміна в'язкості суміші «екстрагент-речовина», що екстрагується, яка пов'язана з крихтою товщини контакту. В якості основи гідродинамічного завдання слід використати завдання течії Пуазейля.

В цілому, з точки зору речовини, що екстрагується, двофазне середовище можна розглядати як сукупність джерел змінної інтенсивності, в ролі яких виступають частки. Поверхня їх складається з поверхонь міжчасткових твердо-рідких контактів і поверхонь, загальних для часток і міжчасткових пір. Потік з поверхні такого джерела можна виразити через відповідний коефіцієнт масопередачі. Вираження для коефіцієнта масопередачі можна записати в наступному вигляді:

$$K = \frac{1}{\frac{m^{2/3}d}{D_s} + \frac{(1-m^{2/3})d}{1}} \quad (25)$$

$$\frac{d}{D_s} + \frac{1}{D_{fs} + V_{fs} l_{ss} C_{fs}}$$

В якому  $K$  – коефіцієнт масопередачі,  $m/c$ ;  $l_{ss}$  – розмір міжчасткового твердорідного контакту,  $m$ ;  $D_{fs}$  – коефіцієнт дифузії речовини, що екстрагується, у екстрагенту,  $m^2/c$ ;  $V_{fs}$  – швидкість течії рідкої суміші у міжчастковому контакті,  $m/c$ ;  $C_{fs}$  – концентрація речовини, що екстрагується, у міжчастковому контакті, б/р.

### **Висновки**

Процес екстрагування речовини в системі тверде тіло-рідина можна розглядати як процес, що складається з двох стадій. Одна стадія має дифузійний характер, описує дифузійне перенесення речовини з внутрішньої частини тіла на його поверхню. Інша стадія, гідродинамічна, описує віднесення речовини з поверхні потоком. Модель першої стадії, що узагальнює закон Фіка, ґрунтована на включенні в дифузійний механізм перенесення системи хімічної кінетики за псевдокаталітичним типом з набором хімікокінетичних констант Арреніусовського виду. Використання найпростіших механізмів другого порядку при описі взаємодії екстрагента і речовини, що витягується, дає достатнє число параметрів для опису різних ефектів екстрагування і надає фізичний сенс інтерпретаціям кінетичних кривих екстрагування.

Для гідродинамічної стадії процесу екстрагування пропонується рамкова модель системи тверде тіло-рідина, в якій це тіло є агрегатом часток. Ця модель детермінована і використовує при описі порового простору агрегату два масштаби: масштаб пір і масштаб, пов'язаний з міжчастковим контактом.

Моделі мають достатню універсальність для того, щоб витримати адаптацію до різних конкретних ситуацій.

Література

1. Рудобашта С.П., Карташев Э.М. Диффузия в химикотехнологических системах. – М.: Колос, 2010. – 478 с.
2. Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И., Коптелова Е.Н., Кушакова Н.А. Кинетическая модель извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья // Вести национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – №2. – С. 99–107.
3. Иманходжаева М.М. Диффузия в системах с твердой фазой. – Санкт Петербург: Санкт Петербургский государственный технический университет растительных компонентов, 2012. – 34 с.
4. Касьянов Г.И. Петренко Е.В. Математическая модель массообменных процессов CO<sub>2</sub> экстракции. – Краснодар: Кубанский государственный технический университет, 2012. – 24 с.
5. Рудобашта С.П., Кошелова М.К., Карташев Э.М. Моделирование экстрагирования целевого компонента из тел сферической формы в полунепрерывном процессе // Инженерно-физический журнал. – 2017. – Т.90. – №4. – С. 841–849.
6. Натарева С.В., Быков А.А., Натарева О.С., Захаров Д.Е. Массоперенос в телах классических форм в аппарате полного смешения полунепрерывного действия. // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – № 2. – С. 180–186.
7. Текляков Ю.А., Рудобашта С.П., Нечаев В.М., Климов А.М. Внутренний массоперенос при экстрагировании из однородно пористых материалов // Вестник Тамбовского государственного университета. – 2010. – Т.16. – № 2. – С. 319–324.
8. Рудобашта С.П., Климов А.М., Текляков Ю.А., Нечаев В.М. Расчет эффективного коэффициента диффузии по структурным характеристикам полимеров // Вестник Тамбовского государственного университета. – 2012. – Т.18. – № 4. – С. 881–887.
9. Тюлькова Ю.А., Рязанов Т.В., Еременко О.Н, Ушаков С.В. Моделирование процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2013. – V.3. –№ 6. – PP. 321–327.
10. Аппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М. Мир. 1976. – 630 с.
11. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.И. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М. Наука. ГРФМЛ. 1981. – 350 с.
12. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика.– М. Мир. 1961.– 456 с.
13. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Долгопрудный. Интеллект. 2008. – 407 с.
14. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С. Массотеплообмен реагирующих частиц с потоком. – М. Наука. ГРФМЛ. 1985. – 336 с.
15. Дильман В.В., Полянин А.Д. Методы модельных уравнений и аналогий. – М. Химия. 1988. – 304 с.

Bibliography (transliterated)

1. Rudobashta S.P., Kartashev E.M. Diffuziya v himikotekhnologicheskikh sistemah. – М.: Kolos, 2010. – 478 p.

2. Makarevich N.A., Bogdanovich N.I., Tret'yakov S.I., Koptelova E.N., Kushakova N.A. Kineticheskaya model' izvlecheniya ekstraktivnykh veshchestv iz rastitel'nogo syr'ya // Vesti nacional'noj akademii nauk Belarusi. Seriya himicheskikh nauk. – 2014. – №2. – P. 99–107.
3. Imanhodzhaeva M.M. Diffuziya v sistemah s tverdoj fazoj. – Sant Peterburg: Sankt Peterburzhskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet rastitel'nyh komponentov, 2012.– 34 p.
4. Kas'yanov G.I. Petrenko E.V. Matematicheskaya model' massoobmennykh processov SO<sub>2</sub> ekstrakcii. – Krasnodar: Kubanskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 2012. – 24 p.
5. Rudobashta S.P., Koshelova M.K., Kartashev E.M. Modelirovanie ekstragirovaniya celevogo komponenta iz tel sfericheskoy formy v polunepreryvnom processe // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. – 2017. – T.90. – №4. – P. 841–849.
6. Natareev S.V., Bykov A.A., Natareev O.S., Zaharov D.E. Massoperenos v telah klassicheskikh form v apparate polnogo smesheniya polunepreryvnogo dejstviya. // Zhurnal prikladnoj himii. – 2017. – T.90. – № 2. – P. 180–186.
7. Teklyakov Y.A., Rudobashta S.P., Nechaev V.M., Klimov A.M. Vnutrennij masoperenos pri ekstragirovanii iz odnorodno poristyh materialov // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2010. – T.16. – № 2. – P. 319–324.
8. Rudobashta S.P., Klimov A.M., Teklyakov Y.A., Nechaev V.M. Raschet effektivnogo koefficienta diffuzii po strukturnym harakteristikam polimerov // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2012. – T.18. – № 4. – P. 881–887.
9. Tyul'kova Y.A., Ryazanov T.V., Eremenko O.N, Ushakov S.V. Modelirovanie processa ekstrakcii kory sosny vodno-shchelochnym rastvorom // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2013. – V.3. –№ 6. – P. 321–327.
10. Appel' Dzh., Brenner G. Gidrodinamika pri malyh chislah Rejnol'dsa. – M. Mir. 1976. – 630 p.
11. Gurov K.P., Kartashkin B.A., Ugaste Y.I. Vzaimnaya diffuziya v mnogofaznykh metallicheskih sistemah. – M. Nauka. GRFML. 1981. – 350 p.
12. De Groot S., Mazur P. Neravnovesnaya termodinamika.– M. Mir. 1961.– 456 p.
13. Frank-Kameneckij D.A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskij kinetike. – Dolgoprudnyj. Intellekt. 2008. – 407 p.
14. Gupalo Y.P., Polyaniin A.D., Ryazancev Y.S. Massoteploobmen reagiruyushchih chastic s potokom. – M. Nauka. GRFML. 1985. – 336 p.
15. Dil'man V.V., Polyaniin A.D. Metody model'nyh uravnenij i analogij. – M. Himiya. 1988. – 304 p.

УДК 536.24(075.8)

Горбунов К.О., Пономаренко Г.В., Миронов А.М., Ільченко М.В., Школьнікова Т.В., Мельник Т.В.

### **МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ У СИСТЕМІ ТВЕРДЕ ТІЛО–РІДИНА**

Розглянуто принципи моделювання процесу екстрагування речовини через клітинні стінки. Прийнято, що тверде тіло є агрегатом частинок, що деформуються, усередині яких знаходиться речовина, що витягується. Процес екстрагування розглянуто як

суму двох стадій – дифузійної і гідродинамічної. Дифузійний характер носить стадія масообміну усередині твердого тіла в силу відсутності у останнього плинності. Для дифузійної стадії запропоновано розглядати процес внутрішнього перенесення, як сукупність псевдокаталітичних реакцій між молекулами екстрагента і речовини, що витягується. Такий підхід дозволяє застосувати для моделювання процесу кінетичні апарат хімічної кінетики, розроблений для реакцій каталізу. У рамках цього підходу показаний зв'язок між коефіцієнтом дифузії і структурою частинок для випадку їх клітинної будови з урахуванням селективного відбору однієї з декількох певних речовин. Наведено рівняння опису зміни у часі середніх концентрацій речовини з урахуванням впливу умови зовнішньої масовіддачі на міжфазних межах. Доведено, що застосований підхід здійснює можливість знаходження достатнього числа параметрів для опису різних ефектів екстрагування і надає фізичний сенс інтерпретаціям кінетичних кривих екстрагування. Для гідродинамічної стадії сформульована рамкова модель порового простору, яка є детермінованою і двохмасштабною та враховує можливі зсувні і об'ємні деформації частинок. Таке двофазне середовище розглянуто як сукупність джерел змінної інтенсивності, в ролі яких виступають частки. Наведено рівняння для розрахунку коефіцієнту масопередачі для системи тверді частинки–рідина з урахуванням поведінки реології рідкої фази як суміші екстрагента і речовини, що витягується. Обґрунтовано доведено, що запропоновані моделі мають достатню універсальність для того, щоб витримати адаптацію до різних конкретних ситуацій.

**Ключові слова:** екстрагування, двофазне середовище, дифузія, частинка, пора, контакт, екстрагент, псевдокаталітична реакція.

Горбунов К.А., Пономаренко А.В., Миронов А.Н., Ильченко М.В., Школьнікова Т.В., Мельник Т.В.

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ**

Рассмотрены принципы моделирования процесса экстрагирования вещества через стенки клетки. Принято, что твердое тело является агрегатом деформируемых частиц, в середине которых находится вещество. Процесс экстрагирования рассмотрен как сумма двух стадий – диффузионной и гидродинамической. Диффузный характер носит стадия массообмена внутри твердого тела в силу отсутствия у последнего текучести. Для диффузионной стадии предложено рассматривать процесс внутреннего переноса, как совокупность псевдокаталитических реакций между молекулами экстрагента и извлекаемого вещества. Такой подход позволяет применить для моделирования кинетические апарат химической кинетики, разработанный для реакций катализа. В рамках этого подхода показана связь между коэффициентом диффузии и структурой частиц для случая их клеточного строения с учетом селективного отбора. Приведены уравнения описания изменения во времени средних концентраций вещества с учетом влияния условия внешней массоотдачи на межфазных границах. Доказано, что примененный подход осуществляет возможность нахождения достаточного числа параметров для описания различных эффектов экстрагирования и предоставляет физический смысл интерпретациям кинетических кривых экстрагирования. Для гидродинамической стадии сформулирована рамочная модель порового пространства, которая является детерми-

нированной и двухмасштабной и учитывает возможные сдвижные и объемные деформации частиц. Такая двухфазная среда рассмотрена как совокупность источников переменной интенсивности, в роли которых выступают частицы. Приведены уравнения для расчета коэффициента массопередачи для системы твердые частицы–жидкость с учетом поведения реологии жидкой фазы как смеси экстрагента и извлекаемого вещества.

Обоснованно доказано, что предложенные модели имеют достаточную универсальность для того, чтобы выдержать адаптацию к различным конкретным ситуациям.

**Ключевые слова:** экстрагирование, двухфазная среда, диффузия, частица, пора, контакт, экстрагент, псевдокаталитическая реакция.

Gorbunov K., Ponomarenko H., Myronov A., Ilchenko M., Shkolnikova T., Melnik T.

### MODELING OF EXTRACTION PROCESS IN THE SYSTEM SOLID BODY–LIQUID

The paper reports the basic principles of modeling of extraction process through the cell walls. A solid body is assumed to be an aggregate of deformable particles, inside of which there is an extractable substance. Two stages of the process are considered: diffusion and hydrodynamic ones. The mass exchange stage inside the solid is diffusive because it has not fluidity. As far as the diffusion stage is concerned, we propose to consider the process of internal transfer as a set of pseudocatalytic reactions between the solvent molecules and the extractable substance. Based on this approach, the relationship between the diffusion coefficient and the particles structure has been derived under the condition of a cellular structure of the particles. The equations for describing the time change of the mean concentrations of a substance are given, taking into account the effect of the external mass discharge condition at interphase boundaries. It has been proved that the applied approach makes it possible to find a sufficient number of parameters for describing the different effects of extraction and gives physical meaning to interpretations of kinetic curves of extraction. As regards the hydrodynamic stage, a proper frame model of the pore space was formulated, which is deterministic and two-scale. It takes into account possible shear and volume deformations of the particles. Such two-phase medium was considered as a collection of variable intensity sources. The equations for calculating the mass transfer coefficient for the system are solid particles – liquid, taking into account the rheology of the liquid phase as a mixture of extractant and extractable substance. It has been proved that the proposed models have sufficient universality to withstand adaptation to different specific situations.

**Keywords:** extraction; two-phase medium; diffusion; particle; pore; contact; solvent; pseudocatalytic reaction.