

УДК 666.29.022:519.876.5

Федорчук-Мороз В.І.,

Луцький національний технічний університет

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЮВИХ КОМПОНЕНТІВ НА ОСНОВІ СКОЛУ ЗЕРНА

В статті «Математична модель екстрагування цільових компонентів на основі сколу зерна» розроблено математичну модель на основі сколу зерна, яка враховує характер розподілу цільових компонентів у зерні і його клітинах. Переверено математичну модель та визначено кінетичні коефіцієнти за допомогою ЕОМ. Показано, що кінетичні коефіцієнти достовірно визначають вклад двох експонент у загальний процес екстрагування.

Ключові слова: математична модель, екстрагування, кінетичний коефіцієнт, цільові компоненти, рослинна сировина.

**Постановка проблеми.** Останнім часом активно проводяться дослідження рослин української флори, які застосовуються у хімічній, харчовій промисловостях, народній медицині та ін. До таких рослин належать рослини родини Амарантових (Amaranthaceae), які налічують близько 850 видів, мають клітинну будову. Цільові компоненти у ньому розміщені, в основному, всередині клітин і під час екстрагування дифундують крізь оболонку, що чинить опір проникненню розчинника в ядро клітини. Математичний опис процесу екстрагування досить складний внаслідок клітинної будови таких тіл. Тому для розробки кінетики екстрагування і враховуючи форму поверхні зерен сферичної форми, розглянемо спрощену фізичну модель [1-3]. Згідно з такою моделлю будемо вважати, що коефіцієнт дифузії всередині клітини більший, ніж коефіцієнт дифузії в оболонці клітини, а саму клітину можна розглядати у формі кулі. Така модель не претендує на велику точність, але вона дасть змогу одержати математичний апарат для опису досить складного процесу екстрагування цільових компонентів.

**Викладення основного матеріалу досліджень.** Враховуючи складний процес екстрагування з реальних зерен насіння амаранту, виникає необхідність розробки математичної моделі, яка б наближала процес до більш реальних умов. З цією метою нами досліджено структуру амаранту за допомогою мікроскопа МБС-10. Мікроскопічний аналіз показав, що структура зерна є досить складною [1, 2]. Структуру сколу зерна амаранту хвостатого, одержано за допомогою стереоскопічного мікроскопа при 32-кратному збільшенні та подана на рис. 1. Аналіз структури зерна показав, що його можна представити чотирма областями: 4 – область, в якій зосереджується запас поживних речовин; перисперм 3 – область, в якій концентрація змінюється лише з часом; зародок 2 – область, в якій переміщення цільових компонентів здійснюється за вказаними законами стислої дифузії; 1 – важко проникна оболонка, в якій зосереджено основний опір проникненню речовини.

Згідно зі структурою сколу зерна (рис. 1) для математичного опису процесу екстрагування, розподіл концентрації цільових компонентів зображено на рис. 2.

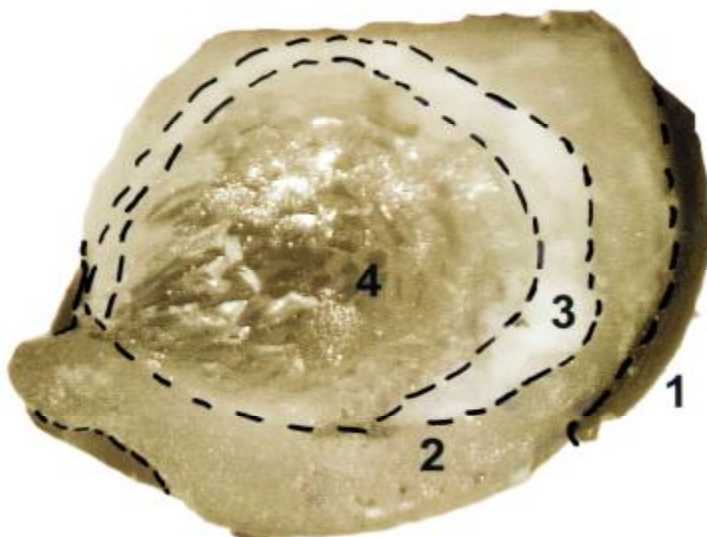


Рис. 1. Структура сколу зерна амаранту:

1 – мембранна перегородка; 2 – зародок; 3 – перисперм; 4 – клітина.

Така модель теж є в деякому розумінні спрощеною порівняно з реальним розподілом, однак вона дасть можливість зробити точніший математичний опис процесу порівняно з попередньою моделлю.

Згідно з такою моделлю в основу покладено систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} -\frac{4}{3}p \cdot R_i^3 \cdot \frac{dC_i}{dt} = \frac{D_\Delta}{\Delta} \cdot 4 \cdot p \cdot R_i^2 \cdot (C_i - C_{as}); \\ C_a = \frac{1}{2} \cdot (C_{as} + C_{an}); \\ \frac{4}{3} \cdot p \cdot (R_a^3 - R_i^3) \cdot \frac{dC_a}{dt} = 4 \cdot p \cdot R_i^2 \cdot D_\Delta \cdot \frac{C_i - C_{as}}{\Delta} = K \cdot C_{as} \cdot 4 \cdot p \cdot R_a^2; \\ -D_a \left( \frac{dC_a}{dt} \right)_{t=R_a} = K \cdot C_{an}, \end{cases} \quad (1)$$

де  $C_i$  – концентрація олії в клітинах зерна;  $R_i$  – радіус сфери, яка містить цільовий компонент з концентрацією  $C_i$ ;  $\tau$  – час екстрагування;  $D_\Delta$  – коефіцієнт стислої дифузії крізь область зародка;  $\Delta$  – товщина області, в якій розташований зародок;  $C_{an}$  – концентрація речовини на границі фазового контакту частинки з розчинником;  $C_{as}$  – концентрація на границі мембранна перегородка – зародок.

Перше рівняння системи (1) містить зміну маси вмісту цільових компонентів у зерні в лівій частині і градієнт концентрації в правій. Друге рівняння визначає середнє значення концентрації олії ззовні зерна. Третє рівняння в лівій частині містить масові частини олії за межами частинки. У правій частині цього рівняння враховується збільшення цільового компонента в розчиннику. Четверте рівняння є крайовою умовою третього роду згідно з класифікацією А. В. Ликова [3].

Введемо позначення:

$$K_\Delta = \frac{D_\Delta}{\Delta}; \quad \frac{K_\Delta}{K} = a; \quad t = \frac{K \cdot t}{R_a}; \quad (1a)$$

$$Bi = \frac{K \cdot R_a}{D_a} \text{ – критерій Біо;} \quad d = \frac{R_i}{R_a}.$$

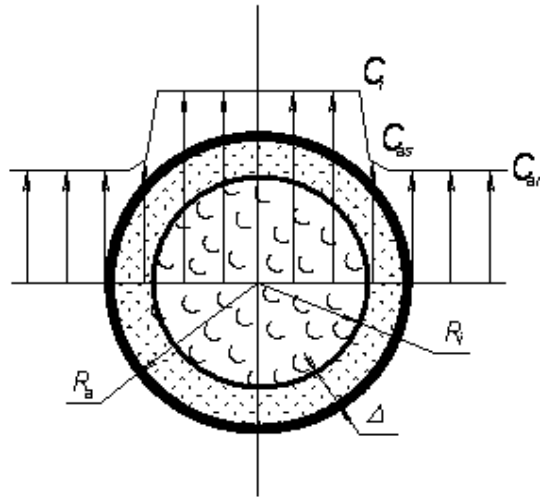


Рис. 2. Модель сферичного зерна амаранту.

З урахуванням вказаних позначень система (1) має вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} -R_a \cdot d \cdot \frac{dC_i}{dt} \cdot \frac{K}{R_a} = 3 \cdot a \cdot K \cdot (C_i - C_{as}); \\ C_a = \frac{C_{as} + C_{an}}{2}; \\ R_a^3 \cdot (1 - d^3) \cdot \frac{dC_a}{dt} \cdot \frac{K}{R_a} = 3 \cdot R_a^2 \cdot [d^2 \cdot K \cdot a \cdot (C_i - C_{as}) - K \cdot C_{an}]; \\ -D_a \frac{C_{as} - C_{an}}{R_a - R_i} = K \cdot C_{an}. \end{array} \right. \quad (2)$$

Після деяких перетворень система набуває вигляду:

$$\left\{ \begin{array}{l} -d \cdot \frac{dC_i}{dt} = 3 \cdot a \cdot (C_i - C_{as}); \\ C_a = \frac{C_{as} + C_{an}}{2}; \\ (1 - d^3) \cdot \frac{dC_a}{dt} = 3 \cdot [d^2 \cdot a \cdot (C_i - C_{as}) - C_{an}]; \\ \frac{C_{as} - C_{an}}{1 - d} = Bi \cdot C_{an}. \end{array} \right. \quad (3)$$

З останнього рівняння (3) одержимо:

$$C_{as} = C_{an} [Bi \cdot (1 - d) + 1].$$

Позначимо:

$$E = \frac{\frac{4}{3} \cdot p \cdot R_i^3 \cdot C_i + \frac{4}{3} \cdot p \cdot (R_a^3 - R_i^3) \cdot C_a}{\frac{4}{3} \cdot p \cdot R_i^3 \cdot C_{i0} + \frac{4}{3} \cdot p \cdot (R_a^3 - R_i^3) \cdot C_{a0}} = \frac{d^3 \cdot C_i + (1-d^3) \cdot C_0}{d^3 \cdot C_{i0} + (1-d^3) \cdot C_{a0}}.$$

Друге рівняння системи (3) з урахуванням заміни (1а) має вигляд:

$$C_a = \frac{1}{2} \{C_{an} [Bi \cdot (1-d) + 1] + C_{an}\} = C_{an} \frac{1}{2} [Bi \cdot (1-d) + 2].$$

З останнього рівняння визначимо  $C_{an}$ :

$$C_{an} = \frac{2 \cdot C_0}{Bi \cdot (1-d) + 2} \quad \text{і} \quad C_{as} = C_a \cdot \frac{Bi \cdot (1-d) + 1}{Bi \cdot (1-d) + 2} \cdot 2.$$

Після визначення  $\frac{dC_i}{dt}$  і  $\frac{dC_a}{dt}$  системи рівнянь (3) і позначивши постійні диференціювання через:

$$A_1 = -\frac{3 \cdot a}{d}; \quad A_2 = \frac{3 \cdot d^3}{1-d^3};$$

$$B_1 = \frac{6 \cdot a \cdot [Bi \cdot (1-d) + 1]}{d \cdot [Bi \cdot (1-d) + 2]}; \quad B_2 = -\frac{6 \cdot d^2 \cdot a [Bi \cdot (1-d) + 1] + 6}{(1-d^3) \cdot [Bi \cdot (1-d) + 2]}, \quad (4)$$

одержимо:

$$\frac{dC_1}{dt} = A_1 \cdot C_1 + B_1 \cdot C_a;$$

$$\frac{dC_a}{dt} = A_2 \cdot C_i + B_2 \cdot C_a.$$

Випускаючи подальші математичні перетворення операційного методу, система рівнянь (3) з урахуванням (4) дає такий результат:

$$E = \left( \frac{1}{2} + \frac{\frac{m}{2} + \frac{C_{a0}}{C_k} \cdot \frac{6}{Bi \cdot (1-d) + 2}}{\sqrt{m^2 - 4 \cdot n}} \right) \cdot e^{P_1 \cdot t} + \left( \frac{1}{2} - \frac{\frac{m}{2} - \frac{C_{a0}}{C_k} \cdot \frac{6}{Bi \cdot (1-d) + 2}}{\sqrt{m^2 - 4 \cdot n}} \right) \cdot e^{P_2 \cdot t}, \quad (5)$$

в якому  $E = \frac{d^3 \cdot C_i + (1-d^3) \cdot C_a}{d^3 \cdot C_{i0} + (1-d^3) \cdot C_{a0}}$  – частка олії, яка залишається в клітині на момент часу

$$t = \frac{K \cdot t}{R_a};$$

де  $C_{i0}; C_{a0}$  – початкові значення концентрації;

$$d = \frac{R_i}{R_a}; \quad C_k = d^3 \cdot C_{i0} + (1-d^3) \cdot C_{a0};$$

де  $C_k$  – середнє значення початкової концентрації.

$$a = \frac{D_{\Delta}}{\Delta K}; \quad n = \frac{18 \cdot a}{d \cdot h}; \quad h = (1-d^3) \cdot [Bi \cdot (1-d) + 2];$$

$$m = \frac{3 \cdot \{a \cdot [Bi \cdot (1-d) \cdot (1+d^3) + 2] + 2 \cdot d\}}{d \cdot h};$$

$$P_{1,2} = -\frac{m}{2} \pm \sqrt{\frac{m^2}{4} - n}.$$

Розглянемо умови, за яких кінетичний коефіцієнт масопередачі  $K$  через стінку товщиною  $\Delta$  значно менший за коефіцієнт зовнішнього масообміну. Для цих умов  $a \ll 1$ , тобто умови, за яких лімітуючою стадією є дифузія крізь важкопроникну перегородку.

Для цих умов:

$$E = \frac{d^3 \cdot C_{i0}}{C_k} \cdot e^{-\frac{3a}{d}t} + \frac{(1-d^3) \cdot C_{a0}}{C_k} \cdot e^{-\frac{6}{p}t}. \quad (6)$$

У цьому випадку кінетика процесу описується рівнянням у вигляді суми двох експонент, в яких показники різко відрізняються:

$$\frac{3 \cdot a}{d} \ll \frac{6}{p}.$$

Оскільки  $\frac{3 \cdot a}{d}$  пов'язано з концентрацією в рідкій фазі, то рівняння (6) набуває остаточного вигляду:

$$1 - \frac{C}{C_{\max}} = A \cdot e^{-a \cdot t} + B \cdot e^{-b \cdot t}. \quad (7)$$

Для перевірки рівняння (7) на адекватність необхідно поставити експеримент з метою визначення постійних  $A$ ,  $B$ ,  $a$  і  $b$ .

Оскільки числова схема виділення показникових функцій не дає однозначного розв'язку задачі, а коефіцієнти рівняння втрачають фізичний зміст у зв'язку з неортогональністю експонент, була розроблена схема ідентифікації параметрів рівняння, що виключає ці недоліки у тривіальному алгоритмі. Суть запропонованої схеми полягає в тому, що дослідна крива кінетики екстракції попередньо логарифмується, після чого виразно виділяються дві лінійні ділянки. Коефіцієнти  $A$  і  $B$  у цьому випадку не є незалежними, і задача втрачає невизначеність, викликану виключною чутливістю експонент. Покрокова методика виділення параметрів, отже, полягає у апроксимації початкової ділянки логарифмічної залежності (головна експонента), що дає можливість отримати три постійні параметри  $A$ ,  $B$  і  $a$ . Далі відбувається мінімізація суми квадратів нев'язок по параметру  $b$ , тобто виділення не всієї молодшої експоненти, а лише її показника. Як виявлено на численних розрахункових прикладах, коефіцієнти достовірно визначають вклад обох стадій вилучення у кінетику загального процесу.

**Висновки.** Розроблено математичну модель на основі сколу зерна, яка враховує характер розподілу цільових компонентів у зерні і його клітинах. Перевірено математичну модель та визначено кінетичні коефіцієнти за допомогою ЕОМ. Показано, що кінетичні коефіцієнти достовірно визначають вклад двох експонент у загальний процес екстрагування.

1. Декларац. патент на корисну модель №15120 Україна, С11В1/10. Спосіб отримання олії з амаранту / В. І. Федорчук–Мороз, Є. М. Семенишин, Д. І. Проц. – Заявл. 16.12.2005; Опубл. 15.06.2006, Бюл. № 6. – 2 с.

2. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук–Мороз В. І. Апробація математичних моделей для екстрагування олії з насіння амаранту // Вісн. нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 214–217.

3. Федорчук–Мороз В. І. Механізм та кінетика екстрагування цільових компонентів з насіння амаранту: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Львів, 2008. – 22 с.