ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 58, № 2, с. 247–259

УДК 66.011

ВЯЗКОСТНОЕ ПАЛЬЦЕОБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2024 г. А. А. Саламатин[a, b, *], А. С. Халиуллина[b], М. В. Калинина[c]

[a] *Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[b] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

[c] *Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия*

** e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com; salamatin@imm.knc.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.
После доработки 20.04.2024 г.
Принята к публикации 20.04.2024 г.

В работе исследуется вопрос вязкостного пальцеобразования в условиях сверхкритической флюидной экстракции масла из молотого высокомасличного растительного сырья. Концентрационный профиль фильтрующегося раствора является решением уравнения реакции-диффузии и представляет собой бегущую волну. Ширина зоны, на которой осуществляется основной перепад концентрации, много меньше высоты аппарата. С использованием малого параметра строится разложение пограничного слоя в окрестности фронта концентрации, и исследуется гидродинамическая устойчивость поверхности, разделяющей зону истощения и насыщенную зону. В рамках метода нормальных мод получено дисперсионное соотношение. Определены ограничения на гидродинамические параметры, при которых фронт остается устойчивым к малым возмущениям.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, модель сжимающегося ядра, пограничный слой, гидродинамическая устойчивость, пальцеобразование, закон Дарси, метод нормальных мод

DOI: 10.31857/S0040357124020135, **EDN:** CSZLZZ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) применяется для извлечения ценных натуральных соединений из растительного сырья [1–4] и основан на использовании CO_2 в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя. Рабочие термодинамические параметры процесса превосходят соответствующие значения критической точки фазовой диаграммы. Для CO_2 это давление $P = 7.38$ МПа и температура $T = 304.13$ K [5]. В сверхкритической области наблюдается сильное увеличение плотности и растворяющей способности экстрагента. Проникающая способность также остается высокой, сравнимой с таковой для газов в обычных условиях [6]. Отделение экстракта от растворителя происходит путем сброса давления. Таким образом, конечный продукт безвреден для человека, так как не содержит остатков вредных органических растворителей, применяемых в классических экстракционных схемах [7–9].

Технология СФЭ заметно превосходит традиционные способы экстракции по качеству получаемого продукта, в большей степени соответствует современным экологическим стандартам и оказывается более экономичной [1]. Это вызывает повышенный интерес к теоретическому исследованию процессов СФЭ из измельченного растительного сырья. Адекватная схематизация, учитывающая основные механизмы экстракции и наблюдаемые эффекты, позволит предсказывать динамику процесса и оценивать себестоимость конечного продукта, сделает возможным экономическое обоснование СФЭ.

Одно из применений СФЭ технологии – экстракция триацилглицеридов (масла) из семян высокомасличного сырья, например подсолнечника, рапса, тыквы и др. [10–15]. СФЭ осуществляется из молотого сырья, помещенного в цилиндрический аппарат кругового сечения, где формируется стационарный зернистый слой. Через него прокачивается растворитель (экстрагент) при известном объемном (массовом) расходе. Экстрагент пропитывает сырье, растворяет в себе масло и выносит его к выходному сечению аппарата [3, 4]. Традиционно расход растворителя фиксируется постоянным во времени. Влияние переменного расхода на динамику процесса изучается преимущественно теоретически [16–18].

Зернистый слой, как правило, считается монодисперсным [15, 19–21]. Модель, описывающая

баланс массы целевых соединений в растворе при фильтрации в порах зернистого слоя, так называемая внешняя подзадача, содержит источниковый член – плотность массового потока масла с поверхности частиц. В свою очередь, аналитическое выражение для потока является результатом решения внутренней подзадачи. Она описывает массоперенос в масштабах индивидуальной частицы и часто формулируется на основе приближения сужающегося ядра (SC – shrinking core) [20, 22–25]. В рамках такого представления в зерне выделяются внутренняя маслосодержащая зона (ядро) и периферийная транспортная зона. Радиус ядра уменьшается со временем за счет диффузионного выноса содержащегося в ядре масла через выработанную транспортную зону в поровое, межзеренное пространство. Удельное содержание масла в ядре остается постоянным. Процесс извлечения масла из зерна заканчивается, когда радиус ядра обращается в нуль.

Применение SC-модели к расчету процессов экстракции масла из семян различных масличных культур (см., например, цитированные выше работы) показывает, что схема сужающегося ядра в целом верно описывает динамику извлечения масла из частиц зернистого слоя.

Однако в ряде экспериментов [23, 26–28] наблюдается явно выраженный двухстадийный характер экстракции с высоким начальным темпом извлечения и последующим резким замедлением выхода масла. Такое резкое изменение динамики СФЭ принято связывать с полидисперсностью зернистого слоя [29–32].

Однако существуют и другие макромасштабные факторы, способные приводить к неравномерному характеру СФЭ. Их влияние на экстракцию изучено в меньшей степени. Прежде всего, в пористых средах это так называемый эффект “пальцеобразования”. Он возникает при замещении смешивающихся (либо несмешивающихся) жидкостей с разными вязкостями и плотностями [33–37]. Впервые экспериментально эффект был продемонстрирован в работе [38]. Явление достаточно подробно изучено в лабораторных условиях и теоретически [35, 37, 39]. Однако во многих прикладных процессах проблема контроля и управления пальцеобразованием остается нерешенной [40–44].

Одним из механизмов образования пальцев является наличие градиентов вязкости. В случае смешивающихся жидкостей речь идет о фильтрации раствора с переменной концентрацией. Основной причиной гидродинамической неустойчивости становится зависимость вязкости раствора от локальной концентрации фильтрующегося флюида. Следовательно, варьируется “обобщенная” проницаемость засыпки, представленная отношением абсолютной проницаемости к вязкости раствора.

В условиях СФЭ явление осложняется массообменом между раствором и стационарным зернистым слоем [45–47], в результате которого масло переходит из твердой стационарной фазы в подвижную фазу фильтрующегося растворителя и изменяет его компонентный состав. Таким образом, режимы экстракции отвечают случаю смешивающихся жидкостей, когда единственная подвижная фаза представлена многокомпонентным раствором.

В рассматриваемых условиях в аппарате-экстракторе образуется узкий фронт между двумя зонами экстракции. На нем локальная концентрация растворенных соединений падает вверх по течению от максимального значения, отвечающего насыщенному раствору, до нулевого, соответствующего чистому растворителю. Уменьшаются плотность и вязкость раствора. Это приводит к неустойчивости плоского фронта (черная кривая на рис. 1), к образованию “пальцев” и прорывам отдельных струй фильтрующегося растворителя. Амплитуда пальцев увеличивается со временем.

При пересечении пальцами выходного сечения аппарата наблюдаемая динамика накопления масла сильно замедляется, так как (а) расход растворителя через пальцы выше и (б) по ним фильтруется растворитель, близкий к чистому.

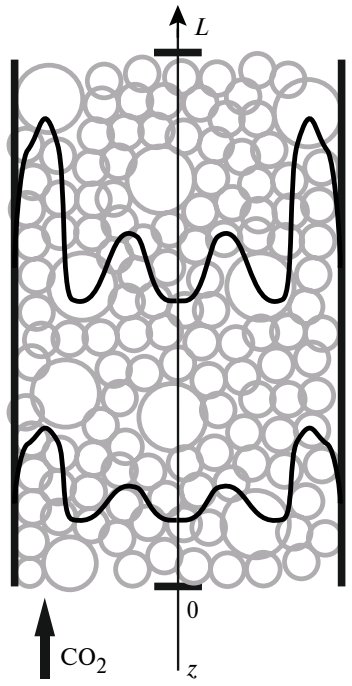

Рис. 1. Вертикальное сечение цилиндрического аппарата. Схематично изображена граница раздела насыщенной и ненасыщенной области в разные моменты времени (черная жирная линия). Изначально плоский фронт движется вверх вдоль оси *z*.

Классические подходы [48–54] к описанию экстракции рассматривают ее “в среднем”, в предположении однородности характеристик по сечению аппарата [20, 33, 55, 56]. Соответствующие одномерные формулировки моделей СФЭ только вдоль одной осевой пространственной координаты z (см. рис. 1), очевидно, не могут учесть неустойчивость процесса вытеснения.

В данной работе предпринимается попытка исследования влияния пространственной неоднородности свойств фильтрующего раствора на процессы экстракции. Изначально задача, описывающая СФЭ из высокомасличного сырья, формулируется в двумерной осесимметричной постановке. При этом последовательный учет специфики условий СФЭ позволяет добиться существенного упрощения общей модели. В результате снижается размерность задачи, упрощается ее анализ при сохранении достаточной общности описания процесса. Новая формулировка позволяет учесть нелинейность поля давления, вызванную перепадом вязкости раствора в зернистом слое. На основе полученных уравнений исследуется влияние параметров процесса, а именно дисперсии, вязкости, объемного расхода и размеров аппарата, на динамику развития фронта вытеснения насыщенного раствора.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уравнения фильтрации в зернистом слое

Пусть L – высота и R – радиус аппарата, φ – пористость зернистого слоя в колонке аппарата со среднеобъемным радиусом частиц a в сферическом приближении. Введем время $t \geqslant 0$ и пространственную координату $0 \leqslant z \leqslant L$, отсчитываемую от входного сечения вдоль оси экстрактора. Векторное поле скорости фильтрации флюида обозначим через $\mathbf{v}$. В сечении аппарата определим полярную систему координат, где $0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi$ – полярный угол, и $0 \leqslant r \leqslant R$ – радиальная координата.

Смесь экстрагируемых целевых компонентов (масло) рассматривается в однокомпонентном приближении. Определим массовую плотность (концентрацию) масла $0 \leqslant c \leqslant 1$ в сверхкритическом флюиде в поровом пространстве, нормированную на предельную совокупную плотность θ_* соединений, растворенных в CO_2 при заданных давлении и температуре. Отношение массы начальных запасов масла в частице к ее объему будем обозначать через θ_0. Параметры θ_* и θ_0 являются эффективными, характеризуют сырье и определяются в ходе адаптации модели.

При типичных условиях экстракции плотность экстрагента $\rho_f > 800$ кг·м$^{-3}$. Характерные значения массовой плотности θ_* имеют порядок 10 кг·м$^{-3}$ и не превышают 30 кг·м$^{-3}$ [27, 31]. Таким образом, относительные изменения плотности раствора в условиях СФЭ не превосходят 4% и ими можно пренебречь. Будем также считать, что размер a частиц и пористость φ не изменяются в процессе экстракции. Растворитель фильтруется с постоянным объемным расходом и вместе с масляной компонентой образует двухкомпонентную фазу раствора.

В этих условиях поле скорости $\mathbf{v}$ удовлетворяет уравнению неразрывности:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \tag{1}$$

С учетом закона Дарси:

$$\mathbf{v} = -\frac{k}{\mu}\nabla p, \tag{2}$$

для определения поля p давления получим эллиптическое уравнение:

$$\nabla \cdot \left(\frac{k}{\mu}\nabla p\right) = 0. \tag{3}$$

Здесь $\mu(c)$ – вязкость раствора, $k = const$ – проницаемость зернистого слоя.

Баланс массы соединений, растворенных в экстрагенте, в поровом пространстве аппарата определяется конвективным переносом, межфазным массообменом, а также дисперсионными эффектами – процессами молекулярной и конвективной диффузии в поровом пространстве зернистого слоя [25, 29, 57, 58]. Уравнение баланса массы масла, растворенного во флюиде, принимает вид:

$$\varphi\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c) - D\Delta c = \frac{\partial \chi}{\partial t}. \tag{4}$$

Здесь D – коэффициент дисперсии (конвективной диффузии), χ – объемная плотность масла, находящегося в частицах сырья и нормированная на θ_*. Слагаемое в правой части выражает интенсивность межфазного массообмена, которая определяется внутренней моделью массопереноса на уровне отдельной частицы.

Уравнение (4) дополняется граничными условиями отсутствия массового потока на стенке аппарата, $r = R$, и ограниченности решения на оси симметрии, $r = 0$. Вместе с условием не протекания получим:

$$\mathbf{n}_w \cdot \nabla c \equiv \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = 0, R. \tag{5}$$

Здесь $\mathbf{n}_w$ – единичный вектор, направленный по радиусу аппарата, внешняя нормаль к стенке аппарата.

Уравнения баланса массы в частице

Частицы измельченного сырья имеют характерный размер порядка 1 мм. Они включают порядка 10^3–10^5 биологических клеток. Такое коли-

чество клеток позволяет при описании процессов массопереноса в частицах использовать макроконтинуальный подход, основанный на введении понятий взаимодействующих и взаимопроникающих сред [57, 59, 60]. В зависимости от вида сырья форма частиц зернистого слоя может быть различной. Далее, ограничимся рассмотрением типичного случая модели ансамбля частиц сферической формы с высоким содержанием масла при $\theta_0 >> \theta_*$ в предположении сферической симметрии полей характеристик процесса экстракции в масштабах частиц.

Извлекаемое масло запасено в клетках [61], которые окружены плазмалеммой (клеточной мембраной). Из клеток растворенное масло через плазмалемму попадает в окружающие их клеточные стенки и межклеточное пространство (апопласт) [24]. Апопласт и межклеточное пространство играют роль транспортных каналов, по которым масло диффундирует против градиента концентрации к поверхности частицы. Будем считать, что массоперенос масла по транспортным каналам осуществляется по закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии D_{eff}. Эффекты сорбции [20, 51, 62] для масличных культур несущественны и далее не рассматриваются.

Основное диффузионное сопротивление в процессах массопереноса в частицах масличного сырья обусловлено диффузией по транспортным каналам [32, 63]. В условиях высокого содержания масла общие уравнения баланса массы в частицах допускают асимптотическое разложение по малому параметру $\Theta \equiv \theta_*/\theta_0 << 1$ [24, 64]. Это, в свою очередь, приводит к модели сужающегося ядра [16, 17] и предполагает наличие в частице узкого диффузионного фронта. Он разделяет внутреннее маслосодержащее ядро и внешнюю транспортную зону, где существует только растворенное масло. В ядре содержание масла в растительных клетках равно θ_0, раствор имеет равновесную концентрацию θ_*. В транспортной зоне масло в клетках полностью выработано, а концентрация раствора изменяется от θ_* на подвижной границе ядра до меньшего значения $c\theta_*$ на поверхности частицы. Перепад концентраций $\theta_*(1-c)$ является движущей силой диффузионного транспорта масла в процессе экстракции.

Определим объемную долю $0 \leqslant s \leqslant 1$ частицы, занятую транспортной зоной. Тогда объемная доля $1-s$ частицы занята маслосодержащим ядром и по определению:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} \equiv (1-\varphi)\frac{\theta_0}{\theta_*}\frac{\partial s}{\partial t}, \quad \chi = \frac{1-\varphi}{\Theta}s. \tag{6}$$

Микромасштабная (внутренняя) модель сужающегося ядра определяет плотность источников масла на макромасштабном уровне описания процесса – в масштабах аппарата:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = (1-\varphi)\frac{6D_{eff}}{a^2}\Lambda(s)(1-c). \tag{7}$$

Эффективный коэффициент массоотдачи Λ транспортной зоны характеризует форму частиц, зависит от степени истощения s и для сферических частиц имеет вид [17]:

$$0 \leq s \leq 1: \quad \Lambda(s) = \frac{0.5(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}}. \tag{8}$$

Отметим, что производная $\partial\chi/\partial t$ неотрицательна и равна нулю тогда и только тогда, когда $c = 1$ либо $s = 1$.

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ ПРОЦЕССА

Развитие процесса в масштабах аппарата

Рассмотрим вначале основные этапы экстракции в одномерном приближении, когда осредненные по сечению аппарата характеристики зернистого слоя, c и s, зависят только от времени t и одной пространственной координаты z. Для простоты изложения, в соответствии с результатами работ [23, 27, 31, 58, 65], будем пренебрегать эффектами дисперсии, полагая $D = 0$.

На вход в аппарат поступает чистый растворитель, и концентрация масла $c = 0$. В течение первого этапа экстракции вырабатываются частицы вблизи входного сечения аппарата. При этом уравнения (6)–(8) допускают аналитическое решение [24]. В результате подстановки $c = 0$ в уравнение (7) оно принимает вид уравнения с разделяющимися переменными s и t. Интегрированием на отрезке $0 \leqslant s \leqslant 1$ при соответствующем изменении времени $0 \leqslant t \leqslant t_a$ с учетом уравнения (6) найдем характерное время $t_a = t(s = 1)$ выработки одной частицы:

$$t_a(a) = \frac{1}{\Theta}\frac{a^2}{6D_{eff}}. \tag{9}$$

Здесь $\Theta = \theta_*/\theta_0$ – параметр, характеризующий масличность сырья. Сырье, характеризующееся значениями $\Theta << 1$, называется высокомасличным.

При $t > t_a$ реализуется второй этап процесса, когда сформировавшаяся зона выработки начинает двигаться внутри экстрактора. На этом этапе в аппарате можно выделить три зоны. Первая зона – зона истощения, $0 \leqslant z \leqslant z^-(t)$ – расположена у входного сечения аппарата. Здесь частицы полностью выработаны, $s \equiv 1$ и $c \equiv 0$. Вторая зона – зона выработки, $z^-(t) \leqslant z \leqslant z^+(t)$ – движется вдоль оси аппарата с некоторой скоростью ω и содержит частицы, в которых еще существует не извлечен-

ное масло, $0 < s < 1$. В третьей зоне – зоне насыщения, $z^+(t) \leqslant z \leqslant L$ – движется насыщенный раствор, $c \equiv 1$, и экстракция масла из частиц еще не началась, $s \equiv 0$. Таким образом, после формирования зоны выработки, при $t > t_a$ зависимости c и s представляют решение вида бегущей волны [23, 58].

При умеренных значениях коэффициента дисперсии $D > 0$, характерных для условий СФЭ, картина процесса экстракции существенно не изменяется: в первой зоне c близко к 0, а в третьей зоне $c \approx 1$ [29].

Ширина зоны выработки

В дальнейшем основное внимание будет сконцентрировано на изучении размеров зоны выработки и ее динамики в аппарате. Так, в одномерном приближении функция $z^+(t)$ определяет мгновенное положение плоской границы раздела между зоной экстракции, где $0 < s \leqslant 1$, и областью частиц, насыщенных маслом, где $s \equiv 0$.

Ширину $z_{sc} \sim z^+ - z^-$ зоны выработки можно определить как произведение характерного времени t_a истощения индивидуальной частицы и скорости движения фронта ω. В работе [29] установлено, что при типичных условиях СФЭ из высокомасличного сырья скорость ω составляет:

$$\omega = v\frac{\Theta}{1-\varphi} + \mathrm{O}\left(\Theta^2\right). \qquad (10)$$

Таким образом, из уравнения (9) следует:

$$z_{sc} = \frac{va^2}{6D_{eff}\left(1-\varphi\right)}.$$

Отношение

$$t_{sc} = \frac{L}{\omega} \equiv \frac{1-\varphi}{\Theta}\frac{L}{v},$$

характеризует время прохождения зоны выработки через аппарат. При типичных условиях экстракции оно имеет тот же порядок, что и время полной экстракции, полного истощения масла в зернистом слое.

Оценим отношение высоты аппарата к ширине зоны выработки:

$$\Xi = \frac{L}{z_{sc}} = 6\left(1-\varphi\right)\frac{LD_{eff}}{va^2} \equiv \frac{t_{sc}}{t_a}.$$

При характерном размере частиц зернистого слоя $a \sim 0.5\times10^{-3}$ м, высоте промышленного аппарата $L \sim 10$ м, скорости фильтрации $v \sim 10^{-5}$ м·с$^{-1}$ и коэффициенте диффузии $D_{eff} \sim 10^{-10}$–10^{-12} м^{2}с$^{-1}$ получаем диапазон значений $\eta \sim 10^1$–10^3. Таким образом, ширина зоны выработки мала, по сравнению с высотой аппарата. То же относится и ко времени t_a первого этапа экстракции, которое мало, по сравнению со временем экстракции зернистого слоя.

Выполненные оценки показывают, что в первом приближении допустима упрощенная, предельная схематизация процесса СФЭ при $z^-(t) \to z^+(t)$, когда в масштабах аппарата-экстрактора зона (2) выработки рассматривается как поверхность M раздела между зоной (1) истощения и зоной (3) насыщения. Далее анализируется динамика этой поверхности в процессе фильтрации растворителя через зернистый слой в двумерном приближении, с учетом зависимости от радиальной координаты r.

ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Разложение пограничного слоя

В общем случае поверхность раздела M не остается плоской [34, 35]. В цилиндрической системе координат в осесимметричном приближении она задается функцией $z^+ = g(r, t)$. Выведем уравнение, которое определяет функцию $g(r, t)$ с учетом особенностей процесса СФЭ на основе балансовых соотношений (4) и (7).

Выберем произвольную точку $\mathbf{r}_0 = (r, z^+)$ на поверхности вращения в некоторый момент времени t. Ее положение является функцией криволинейной координаты τ, определенной на поверхности z^+, и времени, $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_0(\tau, t)$. В каждый момент времени t обозначим через $\mathbf{n}(\mathbf{r}_0)$ единичную нормаль к поверхности, внешнюю по отношению к зоне истощения, а через $N(\mathbf{r}_0)$ – нормальную компоненту скорости движения поверхности разрыва M в точке $\mathbf{r}_0$. Пусть λ – нормальная координата к поверхности разрыва в окрестности точки $\mathbf{r}_0$. Причем $\lambda > 0$ отвечает насыщенной области, а $\lambda < 0$ – зоне истощения. Таким образом, определена двумерная, осесимметричная ортогональная криволинейная система координат (λ, τ) в окрестности точки $\mathbf{r}_0$.

Узкая приграничная область $\lambda \sim z^- - z^+ \to 0^-$ – зона выработки – является пограничным слоем. По его толщине пространственные распределения c и s претерпевают резкое изменение в интервале принимаемых значений [0; 1] в отличие от двух остальных зон в аппарате (истощения и насыщения), где эти функции изменяются плавно [66].

Запишем радиус вектор $\mathbf{r} = (x, y, z)$ произвольной фиксированной точки пространства с координатами в лабораторной декартовой системе координат через радиус вектор некоторой точки $\mathbf{r}_0$ на поверхности M и вектора вдоль нормали, построенной из этой точки:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \lambda\mathbf{n}. \qquad (11)$$

Со временем поверхность M движется и деформируется. Соответственно этому движению изменяются $\mathbf{r}_0$ и λ, отвечающие выбранной точке $\mathbf{r}$.

В малой окрестности, $\lambda \sim z^- - z^+$, поверхности разрыва представление (11) единственно.

В системе координат (λ, τ), движущейся вместе с границей раздела, будем искать $c = c(\lambda)$ и $s = s(\lambda)$. Соответствующая замена переменных в уравнениях (4) и (7) производится по следующей схеме. Вычислим полную производную уравнения (11) по времени:

$$0 \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dt} + \frac{d\lambda}{dt}\mathbf{n} + \lambda\frac{d\mathbf{n}}{dt}. \quad (12)$$

В результате скалярного произведения уравнения (12) с нормалью $\mathbf{n}$ получим с учетом ортогональности:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -N, \quad N \equiv \mathbf{n}\cdot\frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial t}.$$

Аналогично, после дифференцирования по пространственным координатам, определяются соотношения, справедливые в лабораторной системе координат:

$$\nabla\lambda = \mathbf{n}, \quad \Delta\lambda = 2K, \quad 2K \equiv \nabla\cdot\mathbf{n}.$$

Здесь K – средняя кривизна поверхности M в точке $\mathbf{r}_0$. Например, вычислим полную производную левой и правой части тождества (11) по координате x лабораторной системы отсчета:

$$\mathbf{e}_x \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dx} = \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dx} + \frac{d\lambda}{dx}\mathbf{n} + \lambda\frac{d\mathbf{n}}{dx}, \quad (13)$$

где $\mathbf{e}_x$ – единичный вектор вдоль координаты x. Скалярное произведение уравнения (13) с нормалью $\mathbf{n}$ дает с учетом ортогональности:

$$n_x = \frac{d\lambda}{dx}, \quad \frac{\partial n_x}{\partial x} = \frac{d^2\lambda}{dx^2}.$$

В результате уравнение (4) в подвижной системе координат запишется следующим образом [67]:

$$\varphi N c' - c'\mathbf{v}\cdot\mathbf{n} + Dc'' + DKc' = N\chi'. \quad (14)$$

Здесь "штрих" означает производную по координате λ.

Вдали от пограничного слоя при $\lambda \sim z^- - z^+ < 0$ сырье выработано. Здесь $\chi \equiv 0$, и уравнение (14) допускает аналитическое решение – внешнее асимптотическое разложение [66]:

$$c = \exp\left(\left(\mathbf{v}\cdot\mathbf{n} - N\varphi - DK\right)\frac{\lambda}{D}\right).$$

Используя малый параметр Θ, характеризующий ширину пограничного слоя, перейдем к пространственной переменной ζ пограничного слоя и концентрации $\varkappa$:

$$\lambda = \Theta\zeta, \quad c = 1 - \Theta\kappa(\zeta).$$

Запишем уравнение (14) в новых переменных:

$$\Theta\left(\varphi N\kappa' - \mathbf{v}\cdot\mathbf{n}\kappa' + DK\kappa'\right) = \left(N\chi + D\kappa'\right)'.$$

Для высокомасличного сырья, $\Theta \to 0$, правая часть уравнения должна равняться нулю с точностью $O(\Theta)$. Следовательно, справедливо

$$N\chi + D\kappa' = 0. \quad (15)$$

Константа интегрирования определяется из условий перед фронтом, $\lambda > 0$, где $\varkappa$ и ее производная равны нулю, а также $\chi = 0$.

Граничное условие для уравнения (15) задается на границе пограничного слоя с зоной истощения, $\zeta \to -\infty$, в результате сращивания потоков внутреннего и внешнего разложений:

$$-D\left.\frac{d\kappa}{d\zeta}\right|_{\zeta\to-\infty} = D\left.\frac{dc}{d\lambda}\right|_{\lambda\to 0} = \mathbf{v}\cdot\mathbf{n} - N\varphi - DK.$$

Окончательно с учетом определения (6) уравнение (15) примет вид:

$$\beta N = \mathbf{v}\cdot\mathbf{n} - DK, \quad \beta = \frac{1-\varphi}{\Theta} + \varphi. \quad (16)$$

В простейшем случае однородного поля скоростей, $\mathbf{v}\cdot\mathbf{n} = v = const$, и плоской границы раздела, $K = 0$, получаем $\omega \equiv v/\beta$. До членов порядка $O(\Theta^2)$ тождество совпадает с асимптотикой (10). Она получается, если в уравнении (4) пренебречь емкостью порового пространства и рассматривать фильтрацию в квазистационарном приближении. Это стандартное для высокомасличного сырья приближение. Соответственно, $\beta \approx (1-\varphi)/\Theta$.

Важно отметить, что модель СФЭ, выраженная в терминах границы раздела двух областей, не зависит от микромасштабной модели, представляющей динамику экстракции в масштабах индивидуальной частицы. Уравнения (7) и (8) определяют только структуру решения на интервале $z^-(t) \leqslant z \leqslant z^+(t)$. Его толщина в типичных условиях экстракции из высокомасличного сырья стремится к нулю, по сравнению с высотой аппарата, $\Xi^{-1} \to 0$.

Представленные выкладки справедливы при определенных соотношениях толщины диффузионного / дисперсионного пограничного слоя, а также толщины зоны экстракции в окрестности поверхности M и ее радиуса кривизны K^{-1}. Равномерно по всей поверхности раздела должны выполняться условия:

$$\frac{DK}{v} \to 0, \quad Kz_{sc} \sim \frac{Kva^2}{D_{eff}(1-\varphi)} \to 0.$$

В первом комплексе отношение D/v характеризует ширину диффузионного пограничного слоя. Второй комплекс включает толщину z_{sc} зоны экстракции.

Задача о движении фронта выработки в полярных координатах

Запишем кривизну и нормаль к поверхности в цилиндрических координатах с учетом осевой

симметрии и нормальную скорость N движения фронта:

$$2K[g] = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{rg_r}{\left(1+g_r^2\right)^{1/2}}\right),$$
$$\mathbf{n} = \frac{1}{(1+g_r^2)^{1/2}}\begin{pmatrix} g_r \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad (17)$$
$$g_r \equiv \frac{\partial g}{\partial r},$$
$$N = \mathbf{n}\cdot\frac{\partial g}{\partial t}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (16), получим после умножения на $(1+g_r^2)^{1/2}$:

$$\beta\frac{\partial g}{\partial t} = \mathbf{v}\cdot\begin{pmatrix} g_r \\ 1 \end{pmatrix} - \left(1+g_r^2\right)^{1/2}\frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{rg_r}{\left(1+g_r^2\right)^{1/2}}\right). \qquad (18)$$

Уравнение (18) необходимо дополнить граничными условиями на границе расчетной области, в точках $r = 0$ и $r = R$. Они следуют из граничных условий (5) для исходного уравнения. С учетом замены переменных (11) условие (5) запишется следующим образом:

$$\mathbf{n}_w\cdot\nabla c \equiv \mathbf{n}_w\cdot\mathbf{n}c' = 0, \quad r = 0, R.$$

Следовательно, фронт M должен подходить к границе расчетной области, к стенке аппарата и оси симметрии, перпендикулярно. С учетом осевой симметрии это эквивалентно условию:

$$\frac{\partial g}{\partial r} = 0, \quad r = 0.1. \qquad (19)$$

В начале экстракции фронт считается плоским и расположен у входного сечения аппарата:

$$g\,|_{t=0} = 0. \qquad (20)$$

Задача (18)–(20), дополненная соотношениями для расчета поля скорости фильтрации, определяет динамику границы раздела между областями насыщения и истощения в аппарате в условиях СФЭ. Далее рассмотрим уравнения (2)–(3) с учетом построенного разложения пограничного слоя.

Поля скорости и давления

Движение раствора в поровом пространстве зернистого слоя определяется сращенными полями скорости и давления $\mathbf{v}^+, p^+$ (при $\lambda > 0$) и $\mathbf{v}^-, p^-$ (при $\lambda < 0$), а также условием при переходе через пограничный слой в окрестности $\lambda = 0$, на фронте M. Из законов сохранения и непрерывности решения выполняются условия:

$$p^+ = p^-, \quad \mathbf{n}\cdot\left(\mathbf{v}^+ - \mathbf{v}^-\right) = 0, \quad z = z^+(r,t). \qquad (21)$$

В зонах истощения и насыщения справедливы уравнения:

$$\mathbf{v}^\pm = -\frac{k}{\mu^\pm}\nabla p^\pm, \quad \Delta p^\pm = 0 \qquad (22)$$

при постоянных значениях концентрации и вязкости $\mu^- = \mu(c=0) < \mu^+ = \mu(c=1)$.

Примем, что вдали от фронта, $z \to -\infty$, движется невозмущенный поток, параллельный оси z. Также ведет себя выходной поток при $z \to +\infty$. Тогда в полярной системе координат (r, z) граничное условие для поля скорости фильтрации запишется следующим образом:

$$\mathbf{v}^+ \to (0, v^{out}), \quad z \to +\infty;$$
$$\mathbf{v}^- \to (0, v^{in}), \quad z \to -\infty. \qquad (23)$$

На стенках аппарата формулируется граничное условие непротекания:

$$\mathbf{n}_w\cdot\mathbf{v}^\pm = 0, \quad r = 0, R. \qquad (24)$$

Построим базовое решение задачи (21)–(24), отвечающее плоской границе раздела M. Решение не зависит от радиальной координаты. Векторные поля $\mathbf{v}^\pm$ являются однородными и направлены параллельно стенкам аппарата. Из граничного условия на фронте окончательно следует:

$$\mathbf{v}^+ = \mathbf{v}^- = (0, v^{out}), \quad v^{out} = v^{in} = u.$$

Таким образом, поле давления изменяется только вдоль оси z так, что его первая производная по z на фронте претерпевает разрыв:

$$p = -\begin{cases} \dfrac{\mu^+}{k}u(z-\omega t), & z > \omega t; \\ \dfrac{\mu^-}{k}u(z-\omega t), & z < \omega t; \end{cases}$$

Значение $p = 0$ выбрано на движущемся с постоянной скоростью плоском фронте. Такой выбор отсчета давления обусловлен удобством дальнейших выкладок и не противоречит свойствам задачи (21)–(24).

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА К МАЛЫМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

Случай неограниченного аппарата, $R \to \infty$

Рассмотрим вопрос об устойчивости движения фронта M и влияние вязкости раствора и конвективной диффузии на развитие неустойчивости. Динамика фронта определяется задачей (18)–(20), дополненной гидродинамическими соотношениями (21)–(24). Следуя подходу нормальных мод [68], разложим возмущения в ряд Фурье по собственным функциям линеа-

ризованного оператора (18). Определим $\eta > 0$ – частоту моды возмущения, J_i, $i = 0,1$ – функцию Бесселя первого рода порядка i, учитывающую цилиндрическую симметрию задачи, ζ – показатель роста амплитуды возмущений со временем, ε – начальное значение амплитуды возмущения фронта, $\varepsilon A^{\pm}$ – начальное значение амплитуды возмущения поля давления за и перед фронтом.

Возмутим базовое решение по радиальной координате и будем искать образующую поверхности M, удовлетворяющую условию ограниченности решения задачи на оси симметрии $r = 0$:

$$g(r,t) = \frac{ut}{\beta} + \varepsilon \exp(\zeta t) J_0(\eta r) + O\left(\varepsilon^2\right). \quad (25)$$

Соответственно определяются нестационарное поле давления за и перед фронтом:

$$p^{\pm} = -\frac{\mu^{\pm}}{k} u\left(z - \frac{ut}{\beta}\right) + \varepsilon A^{\pm} J_0(\eta r) \exp\left(\zeta t \mp \eta\left(z - \frac{ut}{\beta}\right)\right) + O\left(\varepsilon^2\right) \quad (26)$$

и векторное поле скорости:

$$\mathbf{v}^{\pm} = \begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix} + \varepsilon \frac{k}{\mu^{\pm}} A^{\pm} \eta \begin{pmatrix} J_1(\eta r) \\ \mp J_0(\eta r) \end{pmatrix} \times \exp\left(\zeta t \mp \eta\left(z - \frac{ut}{\beta}\right)\right) + O\left(\varepsilon^2\right). \quad (27)$$

В уравнении (27) используется связь между производными функции Бесселя:

$$J_{-1} = -J_1, \quad J_1 - J_{-1} = -2J_0'. \quad (28)$$

Необходимо также отметить, что возмущения давления и скорости экспоненциально затухают вдали от фронта, $|z| \to +\infty$, как $exp(-\eta|z|)$. Такое поведение является следствием граничных условий (23).

Подстановкой соотношения (26) в уравнение (22) легко убедиться, что оно удовлетворено с точностью $O(\varepsilon^2)$. Соотношение (27) получается в результате формального применения оператора градиента к полю давления (26).

Дисперсионное соотношение, задающее связь между показателем роста ζ и частотой возмущений η, определяется в результате подстановки соотношений (25) и (27) в уравнение баланса (18) и последующего разложения по малому параметру $\varepsilon \to 0$ с сохранением членов порядка ε. Учтем, что $g_r = O(\varepsilon)$. Тогда

$$\left(1 + g_r^2\right)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} g_r^2 + O\left(\varepsilon^4\right) = 1 + O\left(\varepsilon^2\right).$$

По свойствам функции Бесселя она является собственной функцией линеаризованного оператора кривизны $\bar{K}[J_0]$:

$$2\bar{K}[J_0] = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial J_0}{\partial r}\right) + O\left(\varepsilon^2\right) = -\eta^2 J_0 + O\left(\varepsilon^2\right).$$

Так как разложение пограничного слоя (16) построено для области за фронтом, то в уравнении (18) необходимо положить $\mathbf{v} = \mathbf{v}^-$.

В результате стандартных математических выкладок получается дисперсионное соотношение:

$$\beta\zeta = \frac{k}{\mu^-} A^- \eta - D\eta^2,$$

в котором необходимо определить константу A^-.

Учет граничных условий на фронте

Для определения констант A^+ и A^- положим $z = g(r, t)$ в соотношениях (26) и (27):

$$p^{\pm}\Big|_{z=g(r,t)} = \varepsilon \exp(\zeta t) J_0(\eta r) \times \left(A^{\pm} - \frac{\mu^{\pm}}{k} u\right) + O\left(\varepsilon^2\right),$$

$$\mathbf{v}^{\pm}\Big|_{z=g(r,t)} = \begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix} + \varepsilon \frac{k}{\mu^{\pm}} A^{\pm} \eta \times \begin{pmatrix} J_1(\eta r) \\ \mp J_0(\eta r) \end{pmatrix} \exp(\zeta t) + O\left(\varepsilon^2\right).$$

Подстановкой в граничные условия (21) с учетом приближенного выражения для нормали

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + O(\varepsilon)$$

получим два линейных уравнения:

$$A^+ - \frac{u\mu^+}{k} = A^- - \frac{u\mu^-}{k}, \quad \frac{kA^+}{\mu^+} = \frac{kA^-}{\mu^-}. \quad (29)$$

Разрешая систему относительно констант A^+ и A^-, получим:

$$A^{\pm} = \frac{u\mu^{\pm}}{k}.$$

Необходимо отметить, что в предельном случае $\mu^+ \to \mu^-$ уравнения (29) линейно зависимы и константы A^+ и A^- не могут быть однозначно определены. В то же время теряет смысл и анализ устойчивости фронта, так как жидкость за и перед фронтом перестает различаться по своим физическим свойствам.

Дисперсионное соотношение

Окончательно дисперсионное соотношение примет вид квадратичного полинома по частоте η:

$$\beta\zeta = u\eta - D\eta^2, \quad \eta > 0. \quad (30)$$

Соотношение (30) показывает, что рост возмущений обусловлен конвективным переносом рас-

твора со средней скоростью фильтрации u. В то же время возмущения затухают (гасятся) в результате действия конвективной диффузии. Эффекты уравновешивают друг друга при $\zeta = 0$, что отвечает частоте

$$\eta_{max} = \frac{u}{D}. \quad (31)$$

Таким образом, возмущения, для которых $\eta > \eta_{\max}$, затухают во время экстракции. Далее рассматриваются только возмущения меньшей частоты. Максимальный возможный показатель роста возмущений $\zeta^{\max}$ отвечает половине предельной частоты:

$$\zeta^{max} = \frac{u^2}{4D\beta}, \quad \eta = \frac{\eta_{max}}{2} = \frac{u}{2D}.$$

Случай конечного аппарата

Рассмотрим случай конечного аппарата. Для этого необходимо учесть граничное условие (19) по радиальной координате в точке $r = R$. С учетом соотношений (25) и (28) получим:

$$J_1(\eta R) = 0.$$

Уравнение имеет бесконечное счетное множество решений. Обозначим их η_k, $k = 1,2...$ Первые 30 нулей функции J_1 с высокой точностью затабулированы в статье [69], откуда

$$\eta_1 \approx 3.83R^{-1}, \quad \eta_2 \approx 7.02R^{-1}, \quad \eta_3 \approx 10.17R^{-1}. \quad (32)$$

Таким образом, частоты возмущений начального состояния фронта и поля давления, которые могут существовать в аппарате, определяются его радиусом R.

Сравнивая соотношения (31) и (32), получим условие устойчивости движения фронта в аппарате. Для этого наименьшая частота возмущения, η_1, должна быть больше предельной частоты $\eta_{\max}$. Отсюда

$$\eta_{max} R \equiv \frac{uR}{D} < 3.83 \equiv \eta_1 R. \quad (33)$$

Таким образом, если средняя скорость фильтрации u, радиус аппарата R и коэффициент конвективной дисперсии (диффузии) удовлетворяют соотношению (33), то согласно подходу нормальных мод объем аппарата омывается равномерно и фронт остается плоским. Все возмущения, которые могут существовать в аппарате, затухают, так как соответствующий показатель ζ роста амплитуды отрицательный.

Рассмотрим оценку для коэффициента дисперсии D:

$$D = \frac{ua}{\varphi}.$$

Подставим ее в соотношение (33):

$$\frac{R}{a}\varphi < 3.83.$$

При типичных условиях реализации СФЭ данное соотношение не выполняется. Вытеснение насыщенного раствора всегда сопровождается пальцеобразованием. В случае промышленного аппарата можно принять $R = 30$ см и $a = 2$ мм. Отношение $R\varphi/a \sim 80$. Порядковый номер максимального собственного числа, которое не превосходит это значение, составляет 25, и $\eta_{25} = 79.32R^{-1}$ [69]. Количество пальцев совпадает с порядковым номером собственного числа, и среднее расстояние ($R/25$) между пальцами составит ~ 1 см.

Представленный анализ характеризует только начальное развитие неустойчивости, когда процесс с достаточной точностью может быть описан в линейном приближении. Однако с развитием неустойчивого движения фронта его форма становится существенно нелинейной, и такая динамика должна исследоваться отдельно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сверхкритической флюидной экстракции из растительного сырья находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Одна из проблем при реализации СФЭ заключается в обеспечении равномерного омывания объема зернистого слоя в аппарате. Для фильтрации в пористых средах характерно вязкостное пальцеобразование. Об этом косвенно свидетельствуют результаты экспериментов [33, 51]. В условиях СФЭ этот процесс осложняется тем, что вытесняющая жидкость (чистый растворитель) смешивается с вытесняемой (насыщенный раствор), а также межфазным массообменом.

В работе показано, что описанное явление действительно имеет место для исследуемого процесса. При этом учитываются особенности СФЭ из высокомасличного сырья, позволяющие существенно упростить описание экстракции. Характерные пространственные масштабы позволяют рассматривать зону выработки как узкий пограничный слой, на котором распределения концентрации и текущих запасов масла претерпевают резкое изменение – скачок. В результате задача о полном описании текущего трехмерного распределения концентрации раствора по объему аппарата сводится к исследованию двумерной поверхности. С учетом осевой симметрии процесса размерность задачи понижается еще на единицу.

Важно также, что предложенный подход и полученные выводы не зависят от модели процессов массопереноса в масштабах индивидуальной частицы. Таким образом, полученные результаты

являются достаточно общими и не ограничиваются микроструктурой растительного сырья.

Полученный критерий $uR < 3.83D$ определяет условия, при которых процесс будет устойчивым, и локальные возмущения скорости фильтрующегося потока не будут развиваться. Таким образом, фронт будет оставаться плоским. Для повышения устойчивости фильтрующегося потока необходимо разрабатывать методики усиления эффекта конвективной дисперсии.

Дальнейшие исследования в этом направлении включают исследование развитых (нелинейных) режимов пальцеобразования на основе прямого численного моделирования. Это позволит ответить на вопрос о степени негативного влияния этого эффекта на СФЭ и о целесообразности промышленной реализации таких режимов, при которых это влияние минимально.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 22–71–00080. Создание и апробация численной схемы для решения уравнений модели выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075–15–2022–299 в рамках программы создания и развития НЦМУ “Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус сферической частицы сырья, м
c	нормированная на θ_* массовая концентрация масла в сверхкритическом флюиде, фильтрующемся через аппарат, –
D	коэффициент дисперсии (конвективной диффузии), м^2·с$^{-1}$
D_{eff}	эффективный коэффициент диффузии масла по системе транспортных каналов сырья, м^2·с$^{-1}$
g	функция радиальной координаты и времени, задающее положение фронта истощения, м
$J_{0,1}$	функция Бесселя первого рода, –
k	проницаемость зернистого слоя, м^2
K	средняя кривизна поверхности M, м$^{-1}$
M	двумерная поверхность раздела зоны истощения и зоны насыщения в аппарате, –
$\mathbf{n}$	единичная нормаль к поверхности, внешняя по отношению к зоне истощения, –
$\mathbf{n}_w$	единичный вектор, направленный по радиусу аппарата, нормаль к стенке аппарата, –
N	нормальная компонента скорости движения поверхности разрыва M, м·с$^{-1}$
L	высота аппарата, м
P	давление в аппарате, МПа
r	радиальная координата в аппарате, м
R	радиус поперечного сечения аппарата, м
s	объемная доля масла, извлеченного из частицы, –
t	время, с
t_a	характерное время экстракции индивидуальной частицы, определенное уравнением, с
T	температура в системе, K
u	средняя скорость фильтрации невозмущенного потока вдали от фронта выработки, м·с$^{-1}$
v	скорость фильтрации в одномерном приближении, м·с$^{-1}$
$\mathbf{v}$	векторное поле скорости фильтрации, м·с$^{-1}$
z	пространственная координата вдоль оси аппарата, м
z^-	граница, разделяющая зону истощения и зону выработки в аппарате, м
z^+	граница, разделяющая зону выработки и зону насыщения в аппарате, м
$\beta = \dfrac{1-\varphi}{\Theta} + \varphi$	плотность запасов масла в единице объема аппарата, отнесенная к θ_*, –
θ_0	отношение массы начальных запасов масла в частице зернистого слоя к ее объему, кг·м$^{-3}$
θ_*	равновесная (при заданных давлении и температуре) концентрация масла в сверхкритическом растворителе, кг·м$^{-3}$
Θ	безразмерный комплекс, характеризующий начальные запасы масла в сырье, $= \theta_* / \theta_0$, –
φ	пористость зернистого слоя в колонке аппарата, –
η	частота моды возмущения, м$^{-1}$
μ	вязкость раствора, Па·с
μ^-	вязкость чистого растворителя, в зоне истощения, Па·с
μ^+	вязкость насыщенного раствора, в зоне насыщения, Па·с
Ξ	отношение высоты аппарата к ширине зоны выработки, –
ζ	показатель роста амплитуды возмущений со временем, с$^{-1}$
ε	начальное значение амплитуды возмущения фронта, м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гумеров Ф.М.* Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019.

2. *Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И.* Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273. [*Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I.* An additional condition of efficiency of the supercritical fluid extraction process // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 3. P. 348.]
3. *Касьянов Г.И.* Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2007. Т. 298. С. 79.
4. *Касьянов Г.И.* Технологические основы CO_2-обработки растительного сырья. М.: Россельхозакадемия, 1994.
5. *Товбин Ю.К.* Методы моделирования химических процессов при повышенных давлениях и теория неидеальных реакционных систем // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. С. 736. https://doi.org/10.31857/S0040357123060192 [English].
6. *Рютин С.Б., Скрипов П.В.* Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. С. 203. https://doi.org/10.31857/S0040364421010129. [*Rutin S., Skripov P.* Heat transfer in supercritical fluids: reconciling the results of pulse and stationary experiments // High Temperature. 2021. V. 59. № 2. P. 245.]
7. *Саламатин А.А., Хазиев Р.Ш., Макарова А.С., Иванова С.А.* Кинетика экстракции биологически активных веществ из растительного сырья кипящим растворителем // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. С. 206. [*Salamatin A.A., Khaziev R.S., Makarova A.S., Ivanova S.A.* Kinetics of bioactive compounds extraction from plant material using boiling solvent // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. https://doi.org/10.1134/S0040579515020116]
8. *Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А.* Количественное определение дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. С. 681. [*Khaliullina A.S., Khaziev R.S., Salamatin A.*A. Quantitative determination of diterpene acids in garden sage leaves // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. P. 810. https://doi.org/10.1134/S1061934817070073]
9. *Мешалкин В.П., Кулов Н.Н., Гусева Т.В., Тихонова И.О., Бурвикова Ю.Н., Бхимани Ч., Щелчков К.А.* Наилучшие доступные технологии и зеленая химическая технология: возможности сближения концепций // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. С. 670. https://doi.org/10.31857/S0040357122060124 [English].
10. *Fiori L., Basso D., Costa P.* Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2008. V. 47. P. 174. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.003
11. *Fiori L.* Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.011
12. *Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L.* Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 35. P. 119. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.12.011
13. *Salgin U., Korkmaz H.* A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed // J. Supercrit. Fluids. 2011. V. 58. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.06.002
14. *del Valle J.M., De La Fuente J.C.* Supercritical CO_2 Extraction of Oilseeds: Review of Kinetic and Equilibrium Models // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2006. V. 46. P. 131. https://doi.org/10.1080/10408390500526514
15. *del Valle J.M.* Extraction of natural compounds using supercritical CO_2: Going from the laboratory to the industrial application // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 180. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.001
16. *Егоров А.Г., Саламатин А.А.* Оптимизационные задачи в теории сверхкритической флюидной экстракции масла // Известия вузов. Математика. 2015, Т. 59. С. 59 [*Egorov A.G., Salamatin A.A.* Optimization problems in a theory of supercritical fluid extraction of oil // Russ. Math. 2015. V. 59. P. 48. https://doi.org/10.3103/S1066369X15020073]
17. *Salamatin A.A., Egorov A.G.* Optimization of supercritical fluid extraction: Polydisperse packed beds and variable flow rates // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 105. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.013
18. *Fiori L., Calcagno D., Costa P.* Sensitivity analysis and operative conditions of a supercritical fluid extractor // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 41. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.005
19. *del Valle J.M., Uquiche E.L.* Particle size effects on supercritical CO_2 extraction of oil-containing seeds // J. Am. Oil Chem. Soc. 2002. V. 79. P. 1261. https://doi.org/10.1007/s11746–002–0637–9
20. *Goto M., Roy B.C., Hirose T.* Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction // J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. P. 128. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90009-1
21. *Salgin U., Döker O., Çalimli A.* Extraction of sunflower oil with supercritical CO_2: Experiments and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 38. P. 326. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.015
22. *Döker O., Salgin U., Şanal I., Mehmetoğlu Ü., Çalimli A.* Modeling of extraction of β-carotene from apricot bagasse using supercritical CO_2 in packed bed extractor // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 28 P. 11. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00006-8
23. *Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш.* Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды Теория и практика. 2008. Т. 3. С. 20.
24. *Саламатин А.А., Егоров А.Г., Халиуллина А.С.* Характерные масштабы процесса сверхкритической флюидной экстракции // Теорет. основы хим. технологии. 2022, Т. 56. С. 615. DOI: 10.31857/S0040357122050207 [*Salamatin A.A., Egorov A.G., Haliullina A.S.* Characteristic Scales of the Supercritical Fluid Extraction Process // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. P. 742. https://doi.org/10.1134/S0040579522050384]
25. *Саламатин А.А.* Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых сло-

ев // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2016. Т. 11. С. 41. [*Salamatin A.A.* Estimation of the Axial Dispersion Effect on Supercritical Fluid Extraction from Bidisperse Packed Beds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 1180. https://doi.org/10.1134/S1990793117070156]
26. *Roy B.C., Goto M., Hirose T., Navaro O., Hortacsu O.* Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide // J. Chem. Eng. JAPAN. 1994. V. 27. P. 768. https://doi.org/10.1252/JCEJ.27.768
27. *Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А.* Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. С. 74.
28. *Саламатин А.А., Халиуллина А.С.* Повышение информативности экспериментов в процессе сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. С. 92. https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.011 [*Salamatin A.A., Khaliullina A.S.* Increasing the Informativeness of Supercritical Fluid Extraction Experiments // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1320. https://doi.org/10.1134/S1990793121080170]
29. *Salamatin A.A.* Supercritical Fluid Extraction of the Seed Fatty Oil: Sensitivity to the Solute Axial Dispersion // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 18126. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03329
30. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* Bidisperse Shrinking Core Model for Supercritical Fluid Extraction // Chem. Eng. Technol. 2015. V. 38. P. 1203. https://doi.org/10.1002/ceat.201400627
31. *Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н.* Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. С. 43. https://doi.org/10.7868/S0040357114010011 [*Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N.* Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering // 2014. V. 48. P. 39.]
32. *Саламатин А.А., Халиуллина А.С.* Оценивание параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. С. 72. https://doi.org/10.31857/S0040357121060117. [*Salamatin A.A., Haliullina A.S.* Evaluation of Supercritical Fluid Extraction Model Parameters by Monte-Carlo Methods // Theor. Found. of Chem. Eng. 2022. V. 56. P. 69.]
33. *Sovová H., Kučera J., Jež J.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2–II. Extraction of grape oil // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 415. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6
34. *Tan C.T., Homsy G.M.* Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow // Phys. Fluids. 1986. V. 29. P. 3549. https://doi.org/10.1063/1.865832
35. *Homsy G.M.* Viscous fingering in porous media // Annual Review of Fluid Mechanics. 2003. V. 19. P. 271. https://doi.org/10.1146/ANNUREV.FL.19.010187.001415
36. *Немати А., Саффари Х., Вамерзани Б.З., Азизи Р., Хоссейналипур С.М., Мири Х.* Численный анализ неустойчивости вязкостного пальцеобразования при вытеснении жидкости, смешивающейся с вытесняющей жидкостью // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. С. 46. https://doi.org/10.15372/PMTF20200406 [*Nemati A., Saffari H., Vamerzani B.Z., Azizi R., Hosseinalipoor S.M., Miri H.* Numerical analysis of viscous fingering instability due to miscible displacement // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2020. V.61. P. 539.]
37. *Kim M.C., Pramanik S.* Miscible viscous fingering in a packed cylindrical column: Theory and numerics // Phys. Rev. Fluids. 2023. V. 8. P. 013901. https://doi.org/10.1103/PHYSREVFLUIDS.8.013901/FIGURES/16/MEDIUM
38. *Hill S.* Channeling in packed columns // Chem. Eng. Sci. 1952. V. 1. P. 247–253. https://doi.org/10.1016/0009-2509(52)87017-4
39. *De Wit A.* Chemo-Hydrodynamic Patterns and Instabilities // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 531–555. https://doi.org/10.1146/ANNUREV-FLUID-010719-060349/CITE/REFWORKS
40. *Scoffoni J., Lajeunesse E., Homsy G.M.* Interface instabilities during displacements of two miscible fluids in a vertical pipe // Phys. Fluids. 2001. V. 13. P. 553–556. https://doi.org/10.1063/1.1343907
41. *Jangir P., Mohan R., Chokshi P.* Experimental study on the role of polymer addition in Saffman-Taylor instability in miscible flow displacement // Phys. Fluids. 2022. V. 34. https://doi.org/10.1063/5.0102237/2844795
42. *Moosavi R., Kumar A., De Wit A., Schröter M.* Influence of mineralization and injection flow rate on flow patterns in three-dimensional porous media // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 14605–14611. https://doi.org/10.1039/C9CP01382B
43. *Hopp-Hirschler M., Safdari Shadloo M., Nieken U.* Viscous fingering phenomena in the early stage of polymer membrane formation // J. Fluid Mech. 2019. V. 864. P. 97–140. https://doi.org/10.1017/JFM.2019.4
44. *Li W., Tchelepi H.A., Ju Y., Tartakovsky D.M.* Stability-guided strategies to mitigate dendritic growth in lithium-metal batteries // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. P. 060536. https://doi.org/10.1149/1945–7111/AC7978
45. *Grindrod P.* Sharp Fronts within Geochemical Transport Problems // MRS Online Proc. Libr. 1994. V. 353. P. 131. https://doi.org/10.1557/PROC-353-131
46. *Crompton S., Grindrod P.* A geometric approach to fingering instabilities for reaction fronts in fully coupled geochemical systems // IMA J. Appl. Math. 1996. V. 57. P. 29. https://doi.org/10.1093/IMAMAT/57.1.29
47. *Grindrod P., Gomatam J.* The geometry and motion of reaction-diffusion waves on closed two-dimensional manifolds // J. Math. Biol. 1987. V. 25. P. 597. https://doi.org/10.1007/BF00275496/METRICS
48. *Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M.* Review of kinetic models for supercritical fluid extraction // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 1104. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025
49. *Perrut M., Clavier J.Y., Poletto M., Reverchon E.* Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO_2 // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 430. https://doi.org/10.1021/IE960354S

50. *Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A.* A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass // Energy Convers. Manag. 2011. V. 52. P. 652. https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.07.043
51. *del Valle J.M., Rivera O., Mattea M., Ruetsch L., Daghero J., Flores A.* Supercritical CO_2 processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 31. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005
52. *de Melo M.M.R., Silvestre A.J.D., Silva C.M.* Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 92. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007
53. *Викулов А.Г., Ненарокомов А.В.* Уточненное решение вариационной задачи идентификации математических моделей теплообмена с сосредоточенными параметрами // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. С. 234. https://doi.org/10.1134/S0040364419010356 [*Vikulov A.G., Nenarokomov A.V.* Refined solution of the variational problem of identification of lumped parameter mathematical models of heat transfer // High Temperature. 2019. V. 57. P. 211.]
54. *Александрова Л.Ю., Мошинский А.И., Сорокин В.В., Турманидзе Г.Н.* Модель экстрагирования из поры в окружающее пространство. Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. С. 194. https://doi.org/10.31857/S0040357123020033 [English].
55. *Sovová H.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2–I. Modelling of extraction curves // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 409. https://doi.org/10.1016/0009–2509(94)87012–8
56. *Беляев А.А., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С.* Анализ устойчивости химического процесса в проточном реакторе // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. С. 581. https://doi.org/10.31857/S0040357123050044 [English].
57. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982
58. *Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н.* Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. С. 498. [*Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N.* Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. P. 642.]
59. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
60. *Whitaker S.* The Method of Volume Averaging. Netherlands: Springer, 1999.
61. *Moura E.F., Ventrella M.C., Motoike S.Y.* Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of Acrocomia aculeata (Arecaceae) // Sci. Agric. 2010. V. 67. P. 399. https://doi.org/10.1590/S0103–90162010000400004
62. *Marrone C., Poletto M., Reverchon E., Stassi A.* Almond oil extraction by supercritical CO_2: Experiments and modelling // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. P. 3711. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00150-X
63. *Salamatin A.A.* Detection of Microscale Mass-Transport Regimes in Supercritical Fluid Extraction // Chem. Eng. Technol. 2017. V. 40. P. 829. https://doi.org/10.1002/ceat.201600599
64. *Salamatin A.A.* Numerical scheme for non-linear model of supercritical fluid extraction from polydisperse ground plant material: Single transport system // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 158. P. 012081. https://doi.org/10.1088/1757–899X/158/1/012081
65. *Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш.* Определение технологических параметров процесса сверхкритической экстракции семян масличных культур // Сверхкритические флюиды Теория и практика. 2008. Т. 3. С. 39.
66. *Ильин А.М.* Пограничный слой // Итоги науки и техн. Сер. Соврем. пробл. мат. Фундам. направления. 1988. Т. 34. С. 175.
67. *Grindrod P.* The geometry and motion of sharp fronts within geochemical transport problems // Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Sci. 1995. V. 449. P. 123. https://doi.org/10.1098/RSPA.1995.0035
68. *Ortoleva P., Chadam J., Merino E., Sen A.* Geochemical self-organization II; the reactive-infiltration instability // Am.J. Sci. 1987. V. 287. P. 1008. https://doi.org/10.2475/AJS.287.10.1008
69. *Алгазин С.Д.* О табулировании с высокой точность нулей функции Бесселя // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. С. 132–141.