

УДК 66.011

**ВЯЗКОСТНОЕ ПАЛЬЦЕОБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ:
ПОЛИДИСПЕРСНЫЙ ЗЕРНИСТЫЙ СЛОЙ**© 2025 А. А. Саламатин^{1,2a}, А. С. Халиуллина^{2b}, Р. З. Даутов^{2c}

¹*Институт механики и машиностроения ФИЦ
Казанский научный центр РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, г. Казань 420111, Россия,*
²*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлёвская, 18, г. Казань 420008, Россия*

E-mails: ^aarthur.salamatin2@gmail.com, ^banela_90@mail.ru,
^crafail.dautov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.; после доработки 19.10.2025 г.;
принята к публикации 10.12.2025 г.

Исследуется возможность образования промытых каналов (процесс пальцеобразования) при фильтрации раствора в условиях сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) из частиц молотого высокомасличного растительного сырья (семена). Фильтрация подчиняется закону Дарси при постоянной проницаемости. Вязкость раствора изменяется экспоненциально с концентрацией. Учитывается переменный во времени и пространстве межфазный массообмен, характерный для СФЭ. Он определяет изменение локальной концентрации раствора в поровом пространстве засыпки наряду с фильтрационным переносом. Рассмотрены типичные для реализованных технологий СФЭ времена, когда полного истощения сырья ещё не наблюдается. С применением методов замороженных коэффициентов, разделения переменных и нормальных мод показано, что для полидисперсного зернистого слоя процесс СФЭ является устойчивым к малым возмущениям, и образование пальцев маловероятно. В то же время идентифицировано сочетание параметров, при котором решение задачи перестаёт быть устойчивым. Однако такие режимы СФЭ не осуществляются на практике.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция; модель сжимающегося ядра; гидродинамическая устойчивость; пальцеобразование; закон Дарси; метод нормальных мод; метод замороженных коэффициентов; полидисперсность.

DOI: 10.33048/SIBJIM.2025.28.411

ВВЕДЕНИЕ

В работе рассматривается процесс сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) природных соединений из высокомасличного растительного сырья. Динамика СФЭ определяется главным образом процессами фильтрации и межфазного массообмена в полидисперсном зернистом слое. Технология реализуется следующим образом [1, 2]. Молотое растительное сырьё помещается в аппарат цилиндрической формы, в котором формируется стационарный пористый зернистый слой. В экстрактор нагнетается растворитель (как правило, это CO_2) до тех пор, пока в системе не установится температура и давление процесса, превышающие критические параметры экстрагента. Растворитель пропитывает сырьё, растворяет в себе масло до предельной концентрации (плотности) насыщения θ_* . Масло движется против градиента концентрации к поверхности частиц и попадает в поровое пространство аппарата. После

установления термодинамических параметров чистый экстрагент прокачивается через аппарат с известным расходом, вытесняя насыщенный раствор.

Таким образом, в масштабах зернистого слоя происходит фильтрация смешивающихся жидкостей. Вниз по течению расположен насыщенный раствор в равновесии с маслосодержащим сырьём. Вверх по течению движение разбавленного раствора сопровождается межфазным массообменом. В пространстве две области разделены фронтом – поверхностью раздела, на которой концентрация раствора достигает насыщения. Фронт остаётся плоским при устойчивом развитии процесса. В противном случае малые возмущения приводят к существенной деформации поверхности [3]–[6]. Такая ситуация характерна для фильтрации, сопровождающейся градиентом вязкости [7, 8]. Тогда течение теряет осевую и радиальную симметрию с образованием промытых каналов. По каналам осуществляется преимущественное движение замещающей жидкости. В остальных областях — застойных зонах — скорость движения заметно меньше. Неравномерная промывка аппарата негативно влияет на эффективность экстракции.

Механизмы образования пальцев довольно хорошо изучены для фильтрации несжимаемых жидкостей в инертных пористых средах. В этих условиях массоперенос в масштабах аппарата описывается уравнением конвективной диффузии [4, 8, 9]. Задача замыкается законом Дарси.

Многообразие наблюдаемой динамики вытеснения обусловлено существенно нелинейным механизмом массообмена между сырьём и фильтрующимся растворителем. Математически он выражается «реакционным» слагаемым — источниковым членом — в уравнении переноса концентрации [10]–[13]. В условиях СФЭ необходимо учитывать дисперсный состав частиц [14], формирующих зернистый слой, постепенное истощение сырья и уменьшение активной удельной поверхности зернистого слоя, а также микромасштабные процессы массопереноса на уровне индивидуальной частицы сырья.

Один из подходов к описанию СФЭ предполагает, что зернистый слой является полидисперсным [14]–[16]. Ансамбль частиц представлен двумя фракциями с сильно различающимися представительными размерами $\bar{a}_0 \ll \bar{a}_1$. Плотность функции распределения характеризуется двумя выраженными модами, отвечающими размерам \bar{a}_0 и \bar{a}_1 соответственно. Такие зернистые слои принято называть бимодальными. В результате стремления дисперсии каждой фракции к нулю предельным переходом получается подкласс бидисперсных зернистых слоёв. Они являются смесью двух монодисперсных фракций. Мелкодисперсная фракция размера \bar{a}_0 называется «пылевой», крупнодисперсная фракция размера \bar{a}_1 — основной.

Статья организована следующим образом. В первом разделе формулируется математическая модель процесса, анализируются характерные масштабы экстракции. В следующем разделе применяются линейная теория устойчивости, подход замороженных коэффициентов и метод разделения переменных к анализу условий потери радиальной симметрии гидродинамическим потоком. Статья завершается обсуждением полученных результатов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1. Уравнения фильтрации в пористом слое

В работе исследуется начальный этап экстракции, на котором формируется фронт бегущей волны. Период времени наблюдений в лабораторных опытах по СФЭ, как правило, соответствует именно рассматриваемому — первому — этапу. Он завершается в момент отрыва фронта от входного сечения аппарата, когда начинается второй этап СФЭ. Устойчивость процессов фильтрации на втором этапе рассматривалась ранее [15].

Формирование фронта происходит в окрестности входного сечения аппарата. В условиях пренебрежимо малой дисперсии [17] фильтрующегося потока этот процесс не подвержен влиянию граничных условий у выходного сечения аппарата. Поэтому примем высоту аппарата и зернистого слоя, заполняющего его цилиндрическую колонку, достаточно большой.

Аппараты для СФЭ имеют круговое сечение. Обозначим внутренний радиус через r_0 . Будем рассматривать задачу в осесимметричной постановке, считая, что все характеристики процесса зависят от продольной $z > 0$ и радиальной $0 < r < r_0$ координаты. Обозначим через t – время. Потеря процессом осевой симметрии в работе не рассматривается.

Примем, что частицы, формирующие слой, являются плоскими с полутолщиной a , нормированной на характерный размер a_{sc} , $\bar{a}_i = a_{sc}a_i$, $i = 1, 2$. Характерный размер частиц будет определён позже. Плотность $f(a)$ функции объёмного распределения частиц по размерам для бидисперсного слоя выражается линейной комбинацией дельта-функций Дирака δ

$$f(a) = \alpha\delta(a - a_0) + (1 - \alpha)\delta(a - a_1), \quad (1)$$

где α – объёмная доля пылевой фракции. Фильтрация растворителя через зернистый слой сопровождается массообменом, и в поровом пространстве устанавливается концентрация $0 \leq c(t, r, z) \leq 1$, нормированная на предельное, равновесное значение θ_* плотности растворённых соединений в экстрагенте, а также поле давления $p(t, r, z)$ и векторное поле скорости фильтрации

$$\mathbf{V}(t, r, z) = (V_r, V_z) = (V, W).$$

При постоянном расходе растворителя свойства флюида слабо меняются со временем, что позволяет ограничиться моделью несжимаемой жидкости

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0. \quad (2)$$

Примем, что фильтрация подчиняется закону Дарси

$$\nabla p = -\mu(c)\mathbf{V}. \quad (3)$$

Здесь $\mu = \mu(c) = \mu(t, r, z)$ – гидравлическое сопротивление – комплекс, равный отношению локальной вязкости фильтрующегося раствора к проницаемости пористого слоя. Проницаемость считается постоянной величиной. Для вязкости принимается экспоненциальная зависимость от концентрации [4, 5, 6, 8]. Таким образом, для комплекса μ справедливо выражение

$$\mu(c) = \mu(0) \exp(Rc), \quad R = \text{const}. \quad (4)$$

Именно комплекс μ определяет динамику СФЭ и условия потери устойчивости, а не вязкость и проницаемость по отдельности.

Определим пористость m зернистого слоя и плотность θ_0 начального распределения масла по объёму сырья. Рассматриваемая в работе экстракция из высокомасличного сырья характеризуется малыми значениями параметра $\Theta = \theta_*/\theta_0 \ll 1$ [18, 19]. Таким образом, характерное время истощения индивидуальной частицы сырья становится большим по сравнению с характерным временем движения раствора через зернистый слой. Другими словами, ёмкость межзернового пространства пренебрежимо мала по сравнению с ёмкостью частиц, формирующих слой. Это позволяет рассматривать распределение концентрации масла в движущемся растворе в квазистационарном приближении. Для условий СФЭ также характерны высокие значения числа Пекле $\sim 10^4$. Следовательно, в уравнении баланса массы целевых извлекаемых соединений в поровом объёме слоя

$$\theta_* \mathbf{V} \cdot \nabla c = \theta_0(1 - m) \frac{\partial G}{\partial t} \quad (5)$$

основным слагаемым является конвективный перенос [16, 17], который уравновешивается межфазным массообменом – источником в правой части. Функция G нормирована на начальное содержание $(1 - m)\theta_0$ масла в единице объёма зернистого слоя и определяет количество экстракта, выделенное из сырья в данной точке пространства (r, z) к текущему моменту времени t .

Конкретный вид функции G зависит от дисперсного состава частиц, их удельной поверхности и модели массопереноса в масштабах частицы и определён ниже. Именно изменение функции G определяет нестационарный характер развития процесса.

1.2. Массоперенос в частице

Изначально извлекаемое масло запасено в клетках растительного сырья. Вначале экстракции растворитель пропитывает сырьё и растворяет в себе масло до наступления в системе материального равновесия. В результате низкой растворимости целевых соединений, $\theta_* \ll \theta_0$ [20], в условиях СФЭ на уровне растительного сырья наблюдается двухфазное распределение масла: насыщенный раствор в окружающей клетки системе транспортных каналов и масло, насыщенное молекулами растворителя, в растительных клетках.

В ходе экстракции масло диффундирует через клеточные мембраны в транспортные каналы (клеточные стенки и межклеточное пространство) и далее по транспортным каналам — к поверхности частицы. Один из подходов [16, 18, 20] к описанию процессов на микроуровне предполагает, что диффузионное сопротивление мембран мало по сравнению с сопротивлением транспортных каналов. При этом считается, что диффузия подчиняется закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} .

Асимптотический анализ полного уравнения материального баланса в частице показывает [20], что динамика двухфазного распределения масла при сформулированных выше допущениях описывается задачей Стефана. В центре частицы — в маслосодержащем ядре — наблюдается двухфазное распределение извлекаемых соединений, у поверхности частицы — в транспортной зоне — масло полностью растворено в экстрагенте и диффундирует против градиента концентрации по закону Фика. Две области разделены зоной, при переходе через которую текущее содержание масла падает от θ_0 на границе с ядром до θ_* на границе с транспортной зоной. Ширина переходной зоны стремится к нулю при $\Theta \rightarrow 0$. В пределе она вырождается в поверхность, которую будем называть фронтом истощения, разделяющим внутреннее ядро и внешнюю транспортную зону. Соответствующая предельная модель в литературе называется подходом сужающегося ядра (SC — shrinking core) [14, 20, 21] и записывается относительно неизвестной глубины $x > 0$ проникновения фронта вглубь частицы. Здесь глубина нормирована на характерный размер a_{sc} частиц в зернистом слое. В ядре распределение масла постоянно и отвечает равновесному состоянию. В транспортной зоне распределение масла квазистационарно и определяется по известным аналитическим формулам [21] для мгновенного значения x .

В случае плоских частиц динамика положения фронта описывается следующим уравнением [21]

$$a_{sc} \frac{\partial x}{\partial t} = \Theta \frac{D_{\text{eff}}}{a_{sc}} \frac{1-c}{x}. \quad (6)$$

1.3. Плотность межфазного массообмена. Бидисперсный зернистый слой

По мере увеличения x все больше частиц оказываются выработанными. Для них выполняется $x(t, z, a) > a$. Таким образом, плотность $q(x, c, a)$ потока массы с единицы поверхности индивидуальной частицы в поровое пространство зернистого слоя выражается через функцию Хэвисайда H

$$q(x, c, a) = a_{sc} \theta_0 \frac{\partial x}{\partial t} H(a-x), \quad H(a-x) = \begin{cases} 1, & a > x, \\ 0, & a < x. \end{cases} \quad (7)$$

Функция H гарантирует, что истощённые частицы, для которых справедливо $x > a$, не участвуют в массообмене.

Для нахождения общего потока массы в полидисперсном слое необходимо просуммировать вклад от всех частиц в элементарном физическом объёме

$$q_s = \frac{1-m}{a_{sc}} \left(\alpha \frac{q(a_0)}{a_0} + (1-\alpha) \frac{q(a_1)}{a_1} \right) = (1-m) \theta_0 \frac{\partial x}{\partial t} g(x), \quad (8)$$

где

$$g(x) = \int_x^{\infty} f(a) \frac{da}{a}, \quad G(x) = \int_0^x g(x) dx, \quad \frac{dg(x)}{dx} = -\frac{f(x)}{x}.$$

Из определения функции $g(x)$ следует, что она равна «активной» удельной поверхности сырья, то есть учитывает только те частицы, которые не достигли полного истощения. Из уравнения (1) для функции $g(x)$ и её первообразной получаются следующие выражения:

$$G(x) = \begin{cases} (g_0 + g_1)x, & 0 \leq x < a_0, \\ \alpha + g_1x, & a_0 \leq x < a_1, \\ 1, & a_1 \leq x. \end{cases}$$

$$g(x) = \begin{cases} g_0 + g_1, & x < a_0, \\ g_1, & a_0 < x < a_1, \\ g_{\infty}, & a_1 < x, \end{cases} \quad (9)$$

$$g_0 = \frac{\alpha}{a_0}, \quad g_1 = \frac{1 - \alpha}{a_1}, \quad g_{\infty} = 0.$$

1.4. Характерные масштабы, безразмерная постановка

Определим характерные масштабы времени t_{sc} , двух направлений пространства z_{sc} и r_{sc} , размера частиц a_{sc}

$$t_{sc} = \frac{a_{sc}^2 \theta_0}{D_{eff} \theta_*}, \quad z_{sc} = \frac{w_{sc} a_{sc}^2}{D_{eff} (1 - m)}, \quad r_{sc} = r_0, \quad a_{sc} = \bar{a}_1. \quad (10)$$

Также определим безразмерные аналоги характеристик процесса

$$t = \tau t_{sc}, \quad z = \zeta z_{sc}, \quad r = \rho r_{sc}, \quad \bar{a} = a a_{sc}, \quad V = v w_{sc}, \quad W = w w_{sc}$$

и безразмерный комплекс

$$B = \frac{z_{sc}}{r_{sc}} = \frac{w_{sc} a_{sc}^2}{r_0 D_{eff} (1 - m)}.$$

Здесь w_{sc} — средняя по сечению аппарата скорость фильтрации — объёмный расход растворителя, отнесённый к площади сечения аппарата. В принятой нормировке размеров частиц $a_1 = 1$, $a_0 = \bar{a}_0 / \bar{a}_1 \rightarrow 0$.

Масштаб t_{sc} отражает порядок времени экстракции индивидуальной частицы размера a_{sc} , омываемой чистым растворителем, z_{sc} — ширина фронта бегущей волны на втором этапе экстракции — максимальный размер зоны выработки, достигаемый на первом этапе. Характерные значения параметров составляют $D_{eff} \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\bar{a}_1 \sim 0.4 \text{ мм}$, $\theta_0 / \theta_* \sim 30$, $w_{sc} \sim 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, что отвечает $t_{sc} \sim 20$ сут, $z_{sc} \sim 3 \text{ м}$. При этом характерное время лабораторного эксперимента не превосходит 1 дня и составляет, как правило, менее 5 ч [22]. Это отвечает безразмерным временам $\tau \sim 10^{-2} - 10^{-1}$. В то же время радиусы частиц соотносятся как $10^2 < \bar{a}_1^2 / \bar{a}_0^2 < 10^3$ [18], и характерное время экстракции пылевой фракции составляет $\tau(z = 0, x = a_0) \sim 10^{-3}$, что эквивалентно 30 мин.

Характерные значения внутреннего радиуса r_0 аппарата меняются от 1 см для лабораторных установок до 10 см для пилотных и промышленных аппаратов [2]. Таким образом, характерное значение комплекса $B \sim 50 - 500$. Модель содержит ещё один безразмерный комплекс, R , определяющий зависимость вязкости раствора от концентрации c . Его значения для условий СФЭ лежат в диапазоне $0.1 < R < 0.3$ [23, 24]. Для полимерных растворов R приближается к значениям 0.65 [25] и в исключительных случаях может достигать $R = 2$ [26].

Запишем уравнения (5) и (6) в безразмерных величинах

$$Bv \frac{\partial c}{\partial \rho} + w \frac{\partial c}{\partial \zeta} = \frac{\partial G}{\partial \tau}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1-c}{x} \quad (12)$$

при следующих начальном и граничном условиях

$$x(0, \rho, \zeta) = 0, \quad c(\tau, \rho, 0) = 0. \quad (13)$$

1.5. Базовое решение

Рассмотрим базовое, одномерное решение задачи (11)–(13), обладающее как радиальной, так и осевой симметрией

$$x = x_0(\tau, \zeta), \quad c = c_0(\tau, \zeta). \quad (14)$$

Оно отвечает однородному полю скорости фильтрации $v = v_0 = 0, w = w_0 = 1$.

Базовое решение известно в квадратурах для произвольной функции G [16] и изображено на рис. 1 для частного случая бидисперсных сред.

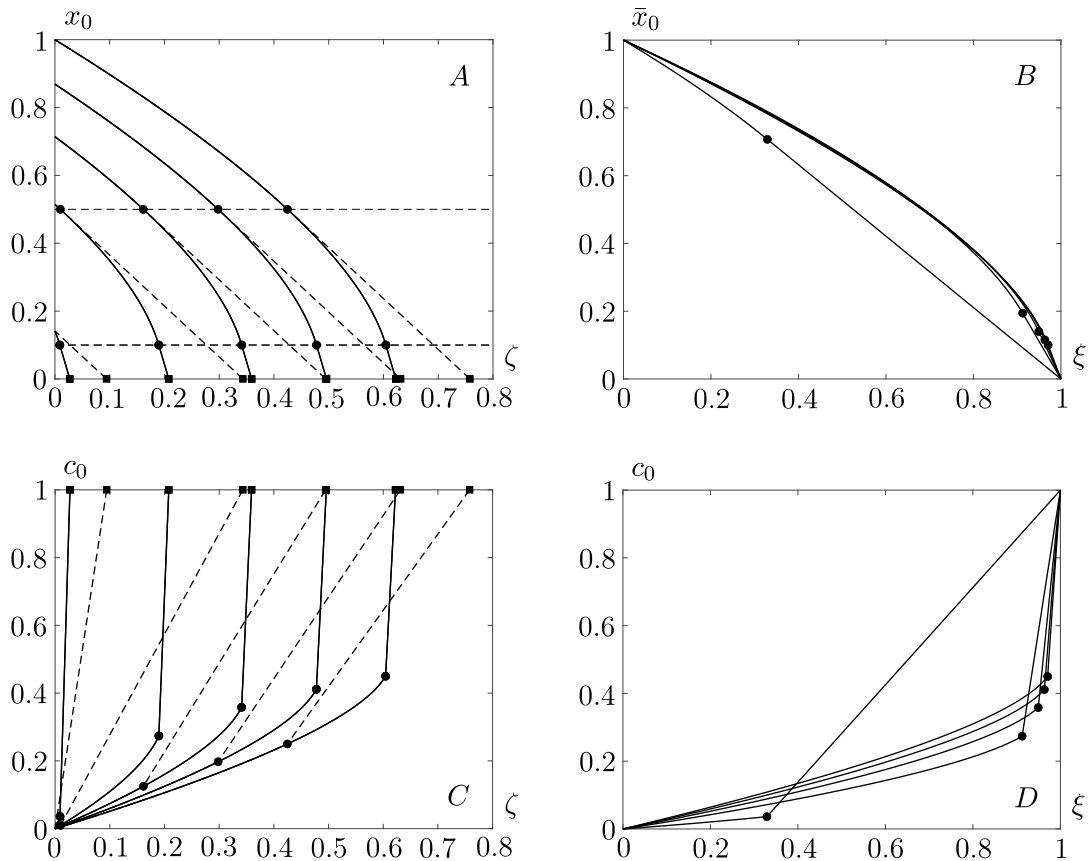


Рис. 1. Распределение (A, B) глубины проникновения фронта x_0 и \bar{x}_0 сужающегося ядра в частицах и (C, D) концентрации c_0 от (A, C) продольной координаты ζ и (B, D) автомодельной переменной ξ на разные моменты времени $\tau = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0\}$.

Круги — положение фронта ζ_0 , квадраты — положение фронта ζ_2 .
 Значения $\alpha = 0.5$ (пунктирные линии); $\alpha = 0.1$ (сплошные линии)

Из уравнения (12) и условий (13) найдём зависимость положения фронта в частицах от времени у входного сечения аппарата $x_0(\tau, 0) = \sqrt{2\tau}$. Далее нас будет интересовать начальный этап экстракции, когда у входного сечения аппарата ещё существуют невыработанные частицы, $\sqrt{2\tau} < a_1 = 1$.

На этом этапе в аппарате движется фронт $\zeta = \zeta_2(\tau)$, разделяющий насыщенную область, расположенную вниз по течению, $\zeta > \zeta_2$, где $c \equiv 1$ и $x \equiv 0$, и зону экстракции, $\zeta < \zeta_2$. Начальный этап экстракции разбивается на два подэтапа, $\sqrt{2\tau} < a_0$, и $\sqrt{2\tau} > a_0$. В течение первой фазы мелкодисперсная фракция частиц не достигает полного истощения нигде в аппарате. В момент её полного истощения у входного сечения аппарата, $\sqrt{2\tau} = a_0$, образуется ещё один подвижный фронт $\zeta = \zeta_0(\tau) < \zeta_2(\tau)$, на котором $x(\zeta_0) \equiv a_0$. Вверх по течению от этого фронта пылевая фракция истощена, $x > a_0$, вниз по течению все частицы ещё содержат масло, $x < a_0 < a_1$.

На начальном этапе в результате несложных математических преобразований [16] из уравнений (11) и (12) получаются представления для $x_0(\tau, \zeta)$ и $c_0(\tau, \zeta)$

$$\zeta = \int_{x_0}^{\sqrt{2\tau}} \frac{\xi d\xi}{G(\xi)}, \quad c_0 = 1 - \frac{G(x_0)}{G(\sqrt{2\tau})}, \quad \sqrt{2\tau} < a_1 = 1 \quad (15)$$

в области экстракции $0 < \zeta < \zeta_2(\tau)$.

Граница области экстракции определяется в результате подстановки условия $x = 0$ в уравнение (15)

$$\zeta_2 = \frac{\min(\sqrt{2\tau}, a_0)}{g_0 + g_1} + \zeta_0(\tau).$$

Аналогично из условия $x = a_0$ получается положение фронта $\zeta_0(\tau)$

$$\zeta_0(\tau) = \begin{cases} 0, & \sqrt{2\tau} < a_0, \\ \frac{1}{1-\alpha} \left(\sqrt{2\tau} - a_0 + \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln \frac{\alpha + (1-\alpha)a_0}{\alpha + (1-\alpha)\sqrt{2\tau}} \right), & a_0 < \sqrt{2\tau} < a_1 = 1, \end{cases}$$

и его скорость

$$\dot{\zeta}_0(\tau) = \begin{cases} 0, & \sqrt{2\tau} < a_0, \\ (\alpha + (1-\alpha)\sqrt{2\tau})^{-1}, & a_0 < \sqrt{2\tau} < a_1. \end{cases}$$

Для дальнейших рассуждений также потребуются безразмерные комплексы

$$C_1(\tau) = \frac{\sqrt{2\tau}}{\zeta_2(\tau)}, \quad C_2(\tau) = \frac{2\tau\dot{\zeta}_2(\tau)}{\zeta_2(\tau)}.$$

1.6. Автомодельные переменные

Определим переменную ξ и новую искомую функцию \bar{x}

$$\xi = \zeta/\zeta_2(\tau), \quad x = \bar{x}\sqrt{2\tau} \quad (16)$$

и назовём их «автомодельными» переменными. Перепишем уравнения (11)–(12) с учётом выполненной замены

$$\bar{x} \left(\bar{x} + 2\tau \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial \tau} \Big|_{\xi} - \frac{\dot{\zeta}_2}{\zeta_2} \xi \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} \right) \right) = 1 - c, \quad (17)$$

$$Bv \frac{\partial c}{\partial \rho} + \frac{w}{\zeta_2} \frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{\partial G(x)}{\partial \tau} \Big|_{\xi} - \xi \frac{\dot{\zeta}_2}{\zeta_2} \frac{\partial G(x)}{\partial \xi} = \frac{\partial G(x)}{\partial \tau} \Big|_{\zeta}. \quad (18)$$

Соответственно определим положения фронтов в новых переменных

$$\xi_0 = \frac{\zeta_0}{\zeta_2}, \quad \xi_2 = 1.$$

Далее исследуется устойчивость базового решения (14), (15) задачи (13)–(18) для скорости фильтрации, подчиняющейся закону Дарси (2)–(3). Формулы (15) справедливы на этапе времени $0 < \tau < 1/2$. В принятой нормировке (10) фронт бегущей волны отрывается от входного сечения аппарата в момент времени $\tau = 1/2$, и начинается второй этап экстракции, анализ которого выходит за рамки данной работы.

Уравнение (17) является сингулярным на лучах $\tau = 0$ и $\xi = 0$. В связи с этим вместо начального условия (13) формулируется условие регулярности решения в окрестности $\xi = 0$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \xi \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} = 0.$$

Перейдём в уравнении (17) к пределу $\xi \rightarrow 0$

$$\xi = 0, \quad \tau > 0: \quad \tau \frac{\partial \bar{x}^2}{\partial \tau} = 1 - \bar{x}^2$$

и проинтегрируем по времени

$$\tau(1 - \bar{x}^2) = C_0.$$

Далее, переходя к пределу $\tau \rightarrow 0$, находим, что $C_0 = 0$, и

$$\bar{x}(\tau, \rho, 0) = 1. \tag{19}$$

Базовое решение (14), (15) удовлетворяет условию регулярности (19).

2. ЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ

2.1. Задача для малых поправок

Представим решение уравнений (17) и (18) через малые отклонения w_1 , c_1 и \bar{x}_1 от базового решения

$$\bar{x} = \bar{x}_0 + \bar{x}_1(\tau, \rho, \xi), \quad c = c_0 + c_1(\tau, \rho, \xi), \quad w = 1 + w_1(\tau, \rho, \xi). \tag{20}$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial c_0}{\partial \rho} = 0, \quad v_0 = 0,$$

а также тождество

$$\frac{\partial \bar{x}_0}{\partial \tau} \Big|_{\zeta} = \frac{\partial \bar{x}_0}{\partial \tau} \Big|_{\xi} - \xi \frac{\zeta_2}{\zeta_2} \frac{\partial \bar{x}_0}{\partial \xi} \Big|_{\tau},$$

получим следующую задачу для определения малых линейных поправок \bar{x}_1 и c_1

$$\bar{x}_0 \left(2\bar{x}_1 + 2\tau \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial \tau} \Big|_{\xi} - C_2(\tau) \xi \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial \xi} \right) = - \left(2\tau \frac{\partial \bar{x}_0}{\partial \tau} \Big|_{\zeta} \right) \bar{x}_1 - c_1, \tag{21}$$

$$w_1 \sqrt{2\tau} \frac{\partial c_0}{\partial \zeta} + C_1(\tau) \frac{\partial c_1}{\partial \xi} = g(x_0) \left(\bar{x}_1 + 2\tau \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial \tau} \Big|_{\xi} - C_2(\tau) \xi \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial \xi} \right) + \bar{x}_1 \frac{dg(x_0)}{dx_0} 2\tau \frac{\partial x_0}{\partial \tau} \Big|_{\zeta}, \tag{22}$$

$$c_1|_{\xi=0} = 0, \quad \bar{x}_1|_{\xi=0} = 0, \tag{23}$$

Далее, исключая в линеаризованных аналогах уравнений (2)–(3) поперечные компоненты скорости и давление [4, 9], получим уравнение для определения поправки w_1 продольной компоненты скорости

$$\frac{\partial^2 w_1}{\partial \xi^2} = -B^2 \frac{\zeta_2^2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial (w_1 + Rc_1)}{\partial \rho} \right) - R \frac{\partial c_0}{\partial \xi} \frac{\partial w_1}{\partial \xi}, \quad (24)$$

при следующих однородных граничных условиях

$$w_1|_{\xi=0} = 0, \quad w_1|_{\xi \rightarrow +\infty} \rightarrow 0. \quad (25)$$

Задачу (21)–(25) будем рассматривать на второй фазе первого этапа, когда частицы пылевой фракции уже выработаны в окрестности входного сечения аппарата, $\sqrt{2\tau} > a_0$, а основная фракция — ещё нет, $\sqrt{2\tau} < a_1 \equiv 1$.

2.2. Разделение переменных. Метод замороженных коэффициентов

Линейная задача (21)–(25) при однородных граничных условиях допускает разделение переменных в следующем виде [27, 28]

$$[w_1, c_1, \bar{x}_1] = [\Phi, \Psi, X](\xi, \tau_0) A(\tau) J_0(\beta r), \quad (26)$$

где J_0 — функция Бесселя первого рода нулевого порядка, отвечающая осесимметричным возмущениям, β — нормированная на r_{sc}^{-1} частота возмущений. Функция

$$A(\tau) = \tau^{\sigma(\tau_0)/2}, \quad \sigma = \frac{2\tau}{A} \frac{dA}{d\tau}$$

определяет рост возмущений со временем. Степенная зависимость характерна для отдельных физических процессов и естественным образом возникает для комплекса $\tau \frac{\partial \bar{x}_1}{\partial \tau}$ [29]. Дополнительный аргумент $0 < \tau_0 < 1/2$ означает, что соответствующая величина «заморожена» на момент времени $\tau = \tau_0$, и её изменение предполагается слабым. Последнее предположение составляет суть метода замороженных коэффициентов (QSSA — quasi steady state analysis) [4, 7, 8].

Определим новые функции $Y = \xi X$ и $\Gamma = \Phi'$. Здесь и далее «штрих» означает дифференцирование по ξ . В результате перехода к системе уравнений первого порядка задача для функций Φ , Ψ , Y и Γ примет следующий вид

$$\Phi' = \Gamma, \quad (27)$$

$$C_1(\tau_0)\Psi' + C_2(\tau_0)g(x_0)Y' = -\sqrt{2\tau_0} \frac{\partial c_0}{\partial \zeta} \Phi + (1 + \sigma + C_2(\tau_0)) \frac{g(x_0)}{\xi} Y + Y \frac{1}{\xi} \frac{dg(x_0)}{dx_0} \sqrt{2\tau} \frac{\partial x_0}{\partial \tau} \Big|_{\zeta}, \quad (28)$$

$$Y' = \frac{1}{\bar{x}_0 C_2(\tau_0)} \Psi + \frac{1}{\xi C_2(\tau_0)} \left(3 + \sigma + \frac{2\tau_0}{\bar{x}_0} \frac{\partial \bar{x}_0}{\partial \tau} \Big|_{\zeta} \right) Y, \quad (29)$$

$$\Gamma' = h^2(\Phi + R\Psi) - R \frac{\partial c_0}{\partial \xi} \Gamma, \quad (30)$$

$$h^2 = \zeta_2^2(\tau_0) B^2 \beta^2 \quad (31)$$

при соответствующих граничных условиях

$$\Phi(0) = 0, \quad Y(0) = 0, \quad \Gamma(0) = -1, \quad (32)$$

$$\Phi(\xi \rightarrow +\infty) \rightarrow 0 \quad (33)$$

и условия $X(0) = 0$ регулярности решения в окрестности точки $\xi = 0$ для системы сингулярных уравнений (27)–(30). Формально это условие следует из системы уравнений (27)–(30) и

естественного условия регулярности решения. Его нельзя считать независимым граничным условием.

Последнее граничное условие (32) учитывает, что искомые функции Φ , Ψ , Y и Γ являются решением однородной задачи Штурма-Лиувилля (27)–(33) и определены с точностью до постоянного множителя.

Граничное условие (33) служит для определения показателя σ . Для этого важно получить правильную асимптотику функции Φ на бесконечности. В связи с этим рассмотрим поведение решения в окрестности особой точки $\xi = 1$. Здесь производные базового решения терпят разрыв, что неизбежно отражается на функциях Φ , Ψ , Y и Γ . Таким образом, необходимо срастить решения уравнений на интервалах $0 < \xi < 1$ и $\xi > 1$.

2.3. Задача на интервале $\xi > 1$

При $\xi > 1$ фильтрующийся раствор насыщен, и экстракция из частиц не началась. Здесь базовое решение стационарно, и справедливо $\bar{x}_0 = \frac{d\bar{x}_0}{d\xi} = \frac{dc_0}{d\xi} = 0$. Решение уравнений (27)–(30) в области насыщения при граничном условии (33) может быть записано аналитически

$$\Phi = \Phi(1)e^{-h(\xi-1)}, \quad \Psi = 0, \quad Y = 0, \quad \Gamma + h\Phi = 0. \quad (34)$$

Значение $\Phi(1)$ не является свободным и определяется однозначно в результате интегрирования задачи Коши (27)–(32) при заданном σ . Отметим также, что все функции-возмущения — решения задачи Штурма — Лиувилля стремятся к нулю на бесконечности, и последнее условие (34) эквивалентно условию (33).

2.4. Условия в граничной точке $\xi = 1$

Проинтегрируем уравнения (27)–(30) в окрестности точки $\xi = 1$ и получим условия на скачки функций

$$[\Phi] = 0, \quad [\Psi] + g(0)\sqrt{2\tau_0}\dot{\zeta}_2[Y] = -\Phi[c_0] = 0, \quad \bar{x}_0[Y] = 0, \quad \mu_0[\Phi'] = 0. \quad (35)$$

Функция Φ непрерывна вместе со своей производной при переходе через точку $\xi = 1$, так как $\mu_0 \neq 0$. Функции Y и Ψ могут претерпевать разрыв. Величина скачка для них должна отличаться знаком. Однако по абсолютной величине скачки не определены, остаётся одна степень свободы, так как базовое решение $\bar{x}_0 = 0$ в точке скачка.

Объединяя условия (34) и (35), получим, что в точке $\xi = 1 - 0$ должны выполняться следующие условия сопряжения для Ψ и Y

$$\Psi(1) + (g_0 + g_1)\sqrt{2\tau_0}\dot{\zeta}_2 Y(1) = 0 \quad (36)$$

и непрерывных функций Φ и Γ

$$\Gamma(1) + h\Phi(1) = 0. \quad (37)$$

2.5. Задача на отрезке $0 < \xi < 1$

С учётом (34) и (35) краевую задачу (27)–(33) достаточно решать на отрезке $0 < \xi < 1$. Для этого заменим условие (33) на бесконечности условием (37) в конечной точке. Решение уравнений (27)–(30) терпит разрыв в точке $\xi = \xi_0$, так как здесь $x_0 = a_0$, и скачком уменьшается удельная поверхность, через которую осуществляется массообмен. В результате функция g терпит разрыв первого рода, $[g(a_0)] = g_0$. Получим соотношения, связывающие искомые функции по разные стороны скачка во внутренней точке $\xi = \xi_0 < 1$. Для этого в уравнениях (11) и (12) выполним подстановку (20) и проинтегрируем в окрестности фронта $\zeta_0(\tau)$

$$[\Phi] = 0, \quad [X] = 0, \quad [\Gamma] = 0, \quad (38)$$

$$[\Psi] + \dot{\zeta}_0 X g_0 = 0. \quad (39)$$

Таким образом, для определения функций Φ , Ψ , Y и Γ и линейно зависимо от них X , необходимо решать систему линейных дифференциальных уравнений (27)–(30) с условиями разрыва (38) и (39), дополненных граничными условиями (32) и (37). Это позволит определить значения искомых функций в точке $\xi = 1$ при заданных параметрах задачи σ , τ_0 , h и R .

Определение искомого значения параметра $\sigma(\tau_0, h, R)$ для заданной частоты возмущения β , пространственных масштабов процесса B , момента времени τ_0 и физических свойств раствора R предполагает решение нелинейного уравнения относительно σ

$$F[\sigma] \equiv \Psi(1) + (g_0 + g_1)\sqrt{2\tau_0} \zeta_2 Y(1) = 0, \quad (40)$$

которое соответствует условию (36). Дифференциальная задача (27)–(32), (37) решается численно методом конечных разностей [30, 31].

2.6. Параметризация потери устойчивости процесса СФЭ

Из записи задачи (27)–(32), (37) следует, что динамика СФЭ и устойчивость фронта вытеснения определяются следующими безразмерными параметрами: частота возмущений β , отношение пространственных масштабов B , характеристики зернистого слоя (a_0 , α — для бидисперсного слоя), момент времени τ_0 , на который заморожены коэффициенты, и свойства раствора (R). Для дальнейших рассуждений удобно ввести параметр h из уравнения (31), так как величины B и β входят в уравнения в комплексе. Следовательно, одна и та же мода возмущений β может характеризоваться разным значением свойства устойчивости. Несмотря на то, что значение частоты β моды возмущений является дискретным и определяется нулями функции Бесселя, зависимость целевого параметра σ от h является непрерывной.

Таким образом, общее количество параметров, определяющих различные варианты решения линейной задачи для бидисперсного зернистого слоя, сокращается на единицу и равно пяти. Естественно, что $\sigma = \sigma(\tau_0, h, R, a_0, \alpha)$ зависит от всех указанных параметров.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Единственность значения σ

Нелинейное уравнение (40) может обладать несколькими корнями при заданных R и h . На рис. 2 представлена чувствительность целевого функционала (40) к параметрам процесса.

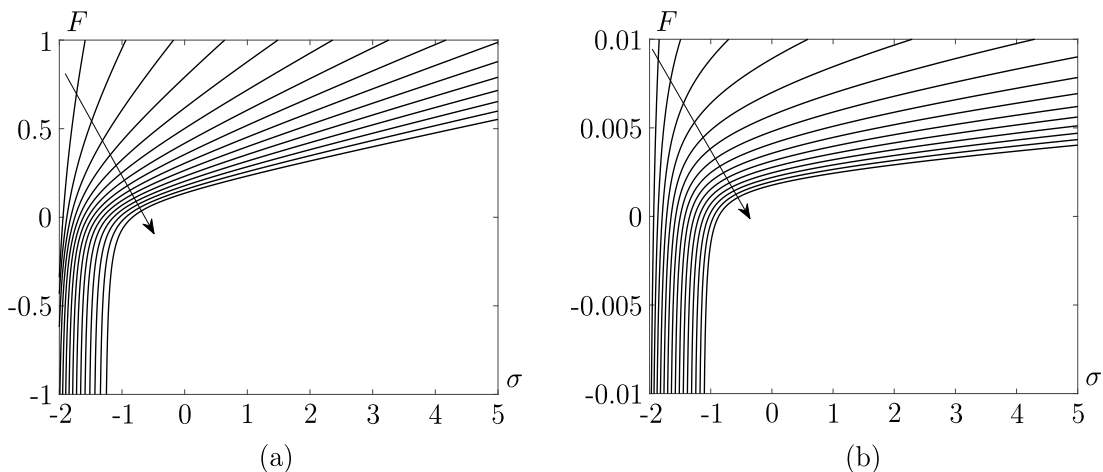


Рис. 2. Зависимость функционала F от σ (а) $h = 5$, (б) $h = 100$. Кривые отвечают изменению $0.1 < R < 1.5$ с шагом 0.1

На интервале $\sigma > -3$ существует особая точка $\sigma = \sigma_\infty$ функционала. При приближении к ней справа значения $F[\sigma] \rightarrow -\infty$. Соответствующее значение σ_∞ зависит от всех пяти

параметров бидисперсного слоя. Справа от этой точки функционал является монотонным и допускает определение единственного решения.

Слева от особой точки расчёт исходной системы дифференциальных уравнений неустойчив. Исследование существования значений $\sigma < \sigma_\infty$, являющихся решением задачи Штурма-Лиувилля, выходит за рамки данной работы. Однако известно, что в задачах фильтрации в пределе больших чисел Пекле возможна многозначность σ [32].

Существование особой точки определяет схему поиска корня уравнения (40). Вначале строится решение задачи (27)–(32), (37), и определяется значение функционала $F[\sigma]$ для значений на отрезке $-5 < \sigma < 5$ на грубой сетке. Далее оценивается значение σ_∞ , при котором $F \rightarrow -\infty$, и идентифицируется интервал монотонности справа от особой точки. Уже на этом интервале итерационно определяется корень уравнения (40). Для этого используется метод `fzero` пакета прикладных программ Matlab.

3.2. Устойчивые режимы экстракции

Зависимость показателя σ роста амплитуды возмущений с изменением R представлена на рис. 3 при значениях $h < 10$.

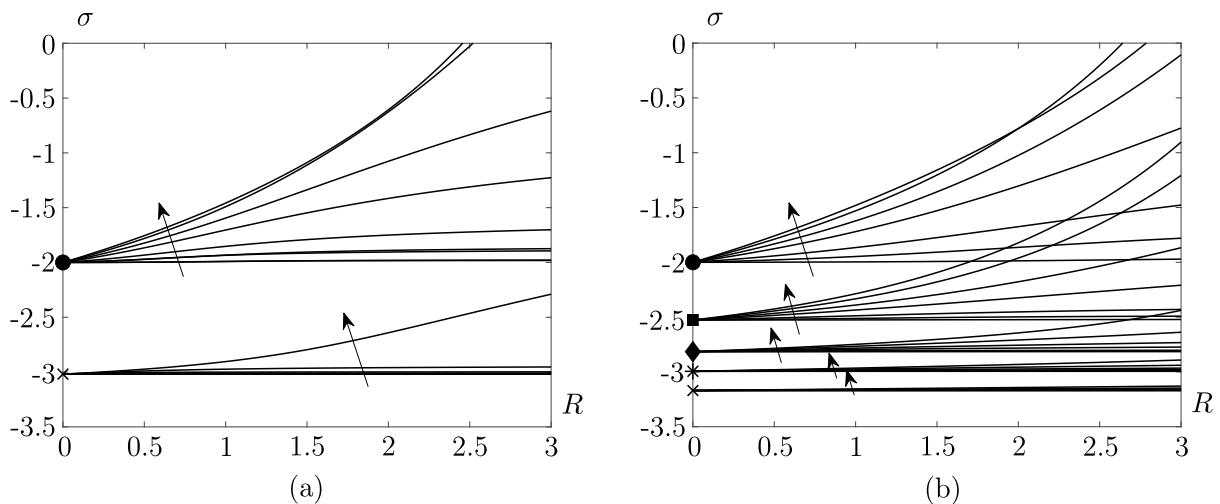


Рис. 3. Зависимость σ от R при $a_0 = 0.2$ и $h = \{0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10\}$.

Направление роста h указано стрелками.

Маркеры отмечают значение $\alpha = \{0 (\bullet); 0.1 (\blacksquare); 0.3 (\blacklozenge); 0.5 (*); 0.7 (\times)\}$;

(a) $\tau_0 = 0.03$; (b) $\tau_0 = 0.2$

Значения R , характерные для типичных условий СФЭ растительных масел, лежат в диапазоне $0.1 < R < 0.3$ [23, 24]. Однако с целью обсуждения более общей картины, расчёты представлены для $R < 3$ [4]. Отметим, что значение $\alpha = 0$ отвечает монодисперсному приближению зернистого слоя. Для всех кривых наблюдается монотонное изменение $\sigma(R)$ при различных наборах остальных параметров. В то же время кривые для монодисперсного приближения имеют точку пересечения при $h > 3$, что может быть обусловлено неустойчивостью численной схемы, описанной выше. Для исключения этой ситуации рассмотрим графики на рис. 4.

Здесь изображены значения функционала (40) для двух значений $R = \{0.5, 2.5\}$. При этих значениях выражено изменение относительного расположения кривых, отвечающих $h = \{5, 10\}$ на рис. 3 (кривые отмечены кругами). Аналогичным образом ведёт себя функционал $F[\sigma]$ при соответствующих значениях параметров. Таким образом, графики подтверждают адекватность определения σ .

Отметим также, что значения $\sigma(R)$ перестают существенно зависеть от h при $h > 10$. Это позволяет упростить задачу, выполнив разложение собственных функций в ряд по малому

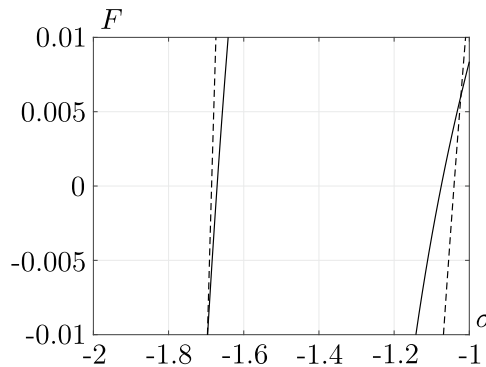


Рис. 4. Зависимости, аналогичные рис. 2, при $R = 0.5$ (левый пучок кривых), при $R = 1.3$ (правый пучок); $h = 5$ (сплошные линии), $h = 10$ (пунктирные линии)

параметру $h^{-2} \rightarrow 0$. Однако соответствующее исследование выходит за рамки данной работы.

Известно, что дисперсия (диффузия) фильтрующегося раствора при постоянном коэффициенте дисперсии является механизмом, стабилизирующим плоский фронт вытеснения насыщенного раствора [4] для высокочастотных возмущений, $\beta \rightarrow \infty$. Текущая постановка и базовое решение получены в пределах больших чисел Пекле. Поэтому любопытно, что показатель σ не только является ограниченным при $h \rightarrow \infty$ для фиксированного R , но и принимает отрицательные значения для реальных значений $R < 2$. Это свидетельствует об устойчивости процесса СФЭ даже в отсутствии дисперсии раствора. Аналогичные выводы были получены в результате экспериментального [33] и теоретического [34] анализа процессов фильтрации без массообмена. Было установлено, что при достаточно медленном изменении концентрации со временем у входного сечения аппарата фильтрация остаётся устойчивой при отсутствии массообмена.

Наибольшие значения $\sigma(R)$ наблюдаются при больших h и $\alpha = 0$. Соответствующие кривые отмечены круговыми маркерами на рис. 3. Из рисунка видно, что потеря устойчивости возможна при $R > 2.5$, т. е. когда возможно изменение концентрации раствора более чем на порядок. Несмотря на то, что эти условия представляют теоретический интерес, они нехарактерны для СФЭ из высокомасличного сырья. Их обсуждение выходит за рамки данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сверхкритической флюидной экстракции жирных масел из высокомасличного растительного сырья можно разбить на два последовательных этапа. На первом этапе у входного сечения аппарата формируется зона выработки, в которой масло из сырья поступает в фильтрующийся раствор. Далее, в момент, когда сырьё у входного сечения аппарата истощается, начинается второй этап, и сформировавшиеся на первом этапе профили s и x перемещаются по аппарату в виде бегущей волны [16].

Для сочетания характерных времён выработки сырья и технологических условий реализации процесса именно первый этап СФЭ наблюдается на практике. В связи с этим исследование возможности пальцеобразования именно на первом этапе представляет особый интерес для идентификации эффективных условий экстракционного цикла.

В работе показано, что в условиях СФЭ из бидисперсного зернистого слоя, начальный этап экстракции является устойчивым к малым возмущениям. Характерные для растительных экстрактов изменения вязкости раствора в сверхкритическом CO_2 оказываются не столь существенными. Таким образом, межфазный массообмен и формирование области плавного

изменения концентрации в окрестности входного сечения аппарата могут считаться стабилизирующими факторами. В рамках сформулированных ограничений при сохранении осевой симметрии потерю радиальной симметрии процесса в условиях межфазного массообмена можно ожидать, если вязкость раствора изменяется более, чем на порядок, то есть при $R > 2.5$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-71-00047). Других источников финансирования проведения или руководства данным конкретным исследованием не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55, № 23. С. 273–285; DOI: 10.31857/S0040357121030076
2. *del Valle J.M.* Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 180–199; DOI: 10.1016/j.supflu.2014.10.001
3. Гилев П.В., Панин А.А. Фильтрация двух несмешивающихся несжимаемых жидкостей в тонком пороупругом слое // Сиб. журн. индустр. математики. 2024. Т. 27, № 2. С. 20–33; DOI: 10.33048/SIBJIM.2024.27.202
4. *Tan C.T., Homsy G.M.* Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow // Phys. Fluids. 1986. V. 29. P. 3549–3556; DOI: 10.1063/1.865832
5. *Tan C.T., Homsy G.M.* Stability of miscible displacements in porous media: Radial source flow // Phys. Fluids. 1987. V. 30. P. 1239–1245; DOI: 10.1063/1.866289
6. *Tan C.T., Homsy G.M.* Simulation of nonlinear viscous fingering in miscible displacement // Phys. Fluids. 1988. V. 31. P. 1330–1338; DOI: 10.1063/1.866726
7. *Hill S.* Channeling in packed columns // Chem. Eng. Sci. 1952. V. 1. P. 247–253; DOI: 10.1016/0009-2509(52)87017-4
8. *Homsy G.M.* Viscous fingering in porous media // Annu. Rev. Fluid Mech. 1987. V. 19. P. 271–311; DOI: 10.1146/ANNUREV.FL.19.010187.001415
9. *Kim M.C., Pramanik S.* Miscible viscous fingering in a packed cylindrical column: Theory and numerics // Phys. Rev. Fluids. 2023. V. 8. Paper 013901; DOI: 10.1103/PHYSREVFLUIDS.8.013901
10. *Ladd A.J.C., Szymczak P.* Reactive flows in porous media: Challenges in theoretical and numerical methods // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2021. V. 12. P. 543–571; DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-092920-102703
11. *Szymczak P., Ladd A.J.C.* The initial stages of cave formation: Beyond the one-dimensional paradigm // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 301. P. 424–432; DOI: 10.1016/J.EPSL.2010.10.026
12. *Hinch E.J., Bhatt B.S.* Stability of an acid front moving through porous rock // J. Fluid Mech. 1990. V. 212. P. 279–288; DOI: 10.1017/S0022112090001963
13. *De Wit A.* Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 531–555; DOI: 10.1146/ANNUREV-FLUID-010719-060349
14. Егоров А.Г., Саламатин А.А. Оптимизационные задачи в теории сверхкритической флюидной экстракции масла // Изв. вузов. Математика. 2015. Т. 59, № 2. С. 59–69; DOI: 10.3103/S1066369X15020073
15. Саламатин А.А., Халиуллина А.С., Калинина М.В. Вязкостное пальцеобразование в условиях сверхкритической флюидной экстракции // Теорет. основы хим. технологии. 2024. Т. 59. С. 243–255; DOI: 10.31857/S0040357124020135

16. 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. 498–506.
17. Саламатин А.А. Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых слоёв // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2016. Т. 11, № 4. С. 41–53.
18. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. Оценка параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. С. 72–87; DOI: 10.31857/S0040357121060117
19. del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E. A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂ // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 67. P. 60–70; DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.004
20. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Халиуллина А.С. Характерные масштабы процесса сверхкритической флюидной экстракции // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56, № 5. С. 615–626; DOI: 10.31857/S0040357122050207
21. Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction // J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. P. 128–133. DOI: 10.1016/S0896-8446(96)90009-1
22. Salgin U., Korkmaz H. A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed // J. Supercrit. Fluids. 2011. V. 58. P. 239–248; DOI: 10.1016/j.supflu.2011.06.002
23. Yener M.E., Kashulines P., Rizvi S.S.H., Harriott P. Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures // J. Supercrit. Fluids. 1998. V. 11. P. 151–162; DOI: 10.1016/S0896-8446(97)00036-3
24. Tuan D.Q., Zollweg J.A., Harriott P., Rizvi S.S.H. Measurement and modeling of viscosity of supercritical carbon dioxide/biomaterial(s) mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 2129–2136; DOI: 10.1021/IE980363W
25. Dindar C., Kiran E. High-pressure viscosity and density of polymer solutions at the critical polymer concentration in near-critical and supercritical fluids // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 6354–6362; DOI:10.1021/IE0108999
26. Mertsch R., Wolf B.A. Solutions of poly(dimethylsiloxane) in supercritical CO₂: Viscometric and volumetric behavior // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 3289–3294; DOI: 10.1021/MA00090A023
27. Al-Gwaiz M.A. Sturm–Liouville theory and its applications. London: Springer London, 2007; DOI: 10.1007/978-1-84628-972-9
28. Ascher U.M., Petzold L.R. Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998; DOI: 10.1137/1.9781611971392
29. Yortsos Y.C. Stability of displacement processes in porous media in radial flow geometries // Phys. Fluids. 1987. V. 30. P. 2928–2935; DOI: 10.1063/1.866070
30. Hammerling R., Koch O., Simon C., Weinmuller E. B. Numerical solution of singular ODE eigenvalue problems in electronic structure computations // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1557–1561; DOI: 10.1016/J.CPC.2010.05.006
31. Brabston D.C., Keller H.B. Numerical Method for Singular Two Point Boundary Value Problems // SIAM J. Numerical Analysis. 1977. V. 14, N 5. P. 779–791; DOI: 10.1137/0714054
32. Hickernell F.J., Yortsos Y.C. Linear stability of miscible displacement processes in porous media in the absence of dispersion // Stud. Appl. Math. 1986. V. 74. P. 93–115; DOI: 10.1002/SAPM198674293
33. Kyle C.R., Perrine R.L. Experimental studies of miscible displacement instability // Soc. Pet. Eng. J. 1965. V. 5. P. 188–195; DOI: 10.2118/1113-PA
34. Chang S.H., Slattery J.C. A linear stability analysis for miscible displacements // Transp. Porous Media. 1986. V. 1. P. 179–199; DOI: 10.1007/BF00714691

UDC 66.011

**VISCOUS FINGERING AT SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION
CONDITIONS: POLYDISPERSE PACKED BEDS**© 2025 A. A. Salamatin^{1,2a}, A. S. Khaliullina^{2b}, R. Z. Dautov^{2c}

¹*Institute of Mechanics and Engineering FRC
Kazan Scientific Center RAS,
Lobachevskii st., 2/31, Kazan 420111, Russia,*
²*Kazan Federal University,
Kremlyovskaya st., 18, Kazan 420008, Russia*

E-mails: ^aarthur.salamatin2@gmail.com, ^banela_90@mail.ru,
^crafail.dautov@gmail.com

Received 29.04.2025, revised 19.10.2025, accepted 10.12.2025

Abstract. The onset of fingering instability under supercritical fluid extraction (SFE) conditions is studied for packed beds of ground raw material with high initial oil content. Filtration under Darcy's law at constant permeability of the packed bed is assumed. Solution viscosity depends on its concentration according to Arrhenius law. Significantly variable in space and time interfacial mass transfer typical for SFE is taken into account. The mass transfer and convective flow both affect local solute concentration in the pores of the packed bed. Characteristic times of industrially implemented SFE processes are considered, when depletion of the raw material does not take place. It is shown through the quasi steady state analysis and using the normal modes approach that the SFE from the polydisperse packed beds is stable to small perturbations. The finger formation should not be expected at time scales of the SFE process. At the same time, the conditions for loss of stability have been determined, which, however, are not typical for the industrially implemented SFE processes.

Keywords: supercritical fluid extraction; shrinking core model; hydrodynamic stability; fingering; Darcy's law; normal modes method; QSSA; polydispersity.

DOI: 10.33048/SIBJIM.2025.28.411

REFERENCES

1. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I. An additional condition of efficiency of the supercritical fluid extraction process. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2021. Vol. 55, No. 23, pp. 348–358; DOI: 10.1134/S0040579521030076
2. del Valle J.M. Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application. *J. Supercrit. Fluids*, 2015, Vol. 96, pp. 180–199; DOI: 10.1016/j.supflu.2014.10.001
3. Gilev P.V., Panin A.A. Fil'tratsiya dvukh neshmeshivayushchikhsya neshhimaemykh zhidkosti v tonkom porouprugom sloe [Filtration of two immiscible incompressible liquids in a thin poroelastic layer]. *Sib. Zhurn. Indust. Mat.*, 2024, Vol. 27, No. 2, pp. 20–33 (in Russian); DOI: 10.33048/SIBJIM.2024.27.202
4. Tan C.T., Homsy G.M. Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow. *Phys. Fluids*, 1986, Vol. 29, pp. 3549–3556; DOI: 10.1063/1.865832
5. Tan C.T., Homsy G.M. Stability of miscible displacements in porous media: Radial source flow. *Phys. Fluids*, 1987, Vol. 30, pp. 1239–1245; DOI: 10.1063/1.866289
6. Tan C.T., Homsy G.M. Simulation of nonlinear viscous fingering in miscible displacement. *Phys. Fluids*, 1988, Vol. 31, pp. 1330–1338; DOI: 10.1063/1.866726

7. Hill S. Channeling in packed columns. *Chem. Eng. Sci.*, 1952, Vol. 1, pp. 247–253; DOI: 10.1016/0009-2509(52)87017-4
8. Homsy G.M. Viscous fingering in porous media. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 1987, Vol. 19, pp. 271–311; DOI: 10.1146/ANNUREV.FL.19.010187.001415
9. Kim M.C., Pramanik S. Miscible viscous fingering in a packed cylindrical column: Theory and numerics. *Phys. Rev. Fluids*, 2023, Vol. 8, Article number 013901; DOI: 10.1103/PHYSREVFLUIDS.8.013901
10. Ladd A.J.C., Szymczak P. Reactive flows in porous media: Challenges in theoretical and numerical methods. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2021, Vol. 12, pp. 543–571; DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-092920-102703
11. Szymczak P., Ladd A.J.C. The initial stages of cave formation: Beyond the one-dimensional paradigm. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, Vol. 301, pp. 424–432; DOI: 10.1016/J.EPSL.2010.10.026
12. Hinch E.J., Bhatt B.S. Stability of an acid front moving through porous rock. *J. Fluid Mech.*, 1990, Vol. 212, pp. 279–288; DOI: 10.1017/S0022112090001963
13. De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2020, Vol. 52, pp. 531–555; DOI: 10.1146/ANNUREV-FLUID-010719-060349
14. Egorov A.G., Salamatin A.A. Optimization problems in a theory of supercritical fluid extraction of oil. *Russ. Math.*, 2015, Vol. 59, pp. 48–56; DOI: 10.3103/S1066369X15020073
15. Salamatin A.A., Haliullina A.S., Kalinina M.V. Viscous fingering in supercritical fluid extraction. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2024, Vol. 58, pp. 1193–1205; DOI: 10.31857/S0040357124020135
16. 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, Vol. 44, pp. 642–650; DOI: 10.1134/S0040579510050027
17. Salamatin A.A. Estimation of the axial dispersion effect on supercritical fluid extraction from bidisperse packed beds. *Russ. J. Phys. Chem. B.*, 2017, Vol. 11, pp. 1180–1187; DOI: 10.1134/S1990793117070156
18. Salamatin A.A., Haliullina A.S. Evaluation of supercritical fluid extraction model parameters by Monte-Carlo methods. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2022, Vol. 56, pp. 69–83; DOI: 10.1134/S0040579521060117
19. del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E. A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, 2012, Vol. 67, pp. 60–70; DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.004
20. Salamatin A.A., Egorov A.G., Haliullina A.S. Characteristic scales of the supercritical fluid extraction process. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2022, Vol. 56, pp. 742–753; DOI: 10.1134/S0040579522050384
21. Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids*, 1996, Vol. 9, pp. 128–133; DOI: 10.1016/S0896-8446(96)90009-1
22. Salgin U., Korkmaz H. A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed. *J. Supercrit. Fluids*, 2011, Vol. 58, pp. 239–248; DOI: 10.1016/j.supflu.2011.06.002
23. Yener M.E., Kashulines P., Rizvi S.S.H., Harriott P. Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures. *J. Supercrit. Fluids*, 1998, Vol. 11, pp. 151–162; DOI: 10.1016/S0896-8446(97)00036-3
24. Tuan D.Q., Zollweg J.A., Harriott P., Rizvi S.S.H. Measurement and modeling of viscosity of supercritical carbon dioxide/biomaterial(s) mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, Vol. 38, pp. 2129–2136; DOI: 10.1021/IE980363W
25. Dindar C., Kiran E. High-pressure viscosity and density of polymer solutions at the critical polymer concentration in near-critical and supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, Vol. 41, pp. 6354–6362; DOI: 10.1021/IE0108999
26. Mertsch R., Wolf B.A. Solutions of poly(dimethylsiloxane) in supercritical CO₂: Viscometric and volumetric behavior. *Macromolecules*, 1994, Vol. 27, pp. 3289–3294; DOI: 10.1021/MA00090A023
27. Al-Gwaiz M.A. Sturm–Liouville theory and its applications. London: Springer London, 2007; DOI: 10.1007/978-1-84628-972-9
28. Ascher U.M., Petzold L.R. Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998; DOI: 10.1137/1.9781611971392

29. Yortsos Y.C. Stability of displacement processes in porous media in radial flow geometries. *Phys. Fluids*, 1987, Vol. 30, pp. 2928–2935; DOI: 10.1063/1.866070
30. Hammerling R., Koch O., Simon C., Weinmuller E. B. Numerical solution of singular ODE eigenvalue problems in electronic structure computations. *Comput. Phys. Commun.*, 2010, Vol. 181, pp. 1557–1561; DOI: 10.1016/J.CPC.2010.05.006
31. Brabston D.C., Keller H.B. Numerical Method for Singular Two Point Boundary Value Problems. *SIAM J. Numerical Analysis*, 1977, Vol. 14, No. 5, pp. 779–791; DOI: 10.1137/0714054
32. Hickernell F.J., Yortsos Y.C. Linear stability of miscible displacement processes in porous media in the absence of dispersion. *Stud. Appl. Math.*, 1986, Vol. 74, pp. 93–115; DOI: 10.1002/SAPM198674293
33. Kyle C.R., Perrine R.L. Experimental studies of miscible displacement instability. *Soc. Pet. Eng. J.*, 1965, Vol. 5, pp. 188–195; DOI: 10.2118/1113-PA
34. Chang S.H., Slattery J.C. A linear stability analysis for miscible displacements. *Transp. Porous Media*, 1986, Vol. 1, pp. 179–199; DOI: 10.1007/BF00714691