

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Експериментально досліджено кінетику електрозарядного екстрагування (ЕРЕ) цільового компонента з рослинної сировини на прикладі вилучення алкалоїдів з кори раувольфії та листя беладонни. Встановлено, що використання ЕРЕ удесятеро скорочує тривалість процесу ЕРЕ. Встановлено наявність двох характерних концентраційних зон процесу ЕРЕ. Показано, що залежність розрахованого коефіцієнта масовіддачі ясно узгоджується з аналогічною залежністю експериментально визначеного коефіцієнта масовіддачі по різній фазі. Наведено двозонну математичну модель для опису кінетики ЕРЕ та методіку розрахунку апарата на її основі.

Експериментально досліджена кінетика електрозарядного екстрагування (ЭРЭ) цільового компонента из растительного сырья на примере извлечения алкалоидов из коры раувольфии и листьев растения «красавка». Установлено, что применение ЭРЭ в десятки раз сокращает длительность процесса ЭРЭ. Установлено наличие двух характерных концентрационных зон в ходе ЭРЭ. Установлена взаимосвязь коэффициентов массопередачи в этих зонах. Показано, что зависимость рассчитанного по ней коэффициента массоотдачи качественно согласуется с аналогичной зависимостью экспериментально найденного коэффициента массопередачи по жидкой фазе. Предложена двухзонная математическая модель для описания кинетики ЭРЭ и методика расчета аппарата на ее основе.

We have experimentally investigated the kinetics of the process of sputter-ion extracting (SIE) of the target component from the vegetable raw material, as a test we have extracted alkaloids from the bark of rauwolfia and from the leaves of belladonna. We have shown that the usage of SIE cuts the duration of the process of SIE by ten times (the duration of the SIE process depends upon the type of raw material and specific electric power, introduced into the layer). We found out the presence of two typical concentrational zones in the course of SIE. The interconnection of coefficients of mass transfer in these two zones was determined.

It was shown that the dependency of the coefficient of mass transfer calculated on the base of this equation correlates with the similar dependency of the experimentally found coefficient of mass transfer by liquid phase.

We have offered two-regional mathematical model to describe the kinetics of SIE and calculation technique for apparatus SIE on its base.

B – выход ЦК;

C – концентрация ЦК в твердой фазе;

D – коэффициент молекулярной диффузии;

d – длина межэлектродного промежутка;

E – удельная энергия;

f – частота импульсов;

h – толщина листа красавки;

$K_{с.ж}$ – коэффициент массопередачи по жидкой фазе;

$K_{с.т}$ – коэффициент массопередачи по твердой фазе;

$K_{у.в}$ – объемный коэффициент массопередачи по твердой фазе;

L – масса экстрагента;

N_v – удельная электрическая мощность, вводимая в систему;

S – масса инертного вещества твердой фазы;

U – амплитуда напряжения;

V – суммарный объем твердой и жидкой фаз в аппарате;

x – массовая доля ЦК в жидкой фазе;

x^* – декартова координата;

y – массовая доля ЦК в твердой фазе;

β_c – коэффициент массоотдачи;

τ – время;

$\tau_{и}$ – длительность импульса напряжения;

$\tau_o = 1/f$ – период импульсных воздействий;

$\tau_{ф}$ – длительность фронта импульса;

$Re_M = d f h / \nu$ – число Рейнольдса модифицированное;

$Sc = \nu/D$ – число Шмидта;

$Sh_{т.м} = K_{с.т} h/D$ – число Шервуда модифицированное;

$X_1 = \tau_{ф}/\tau_o$; $X_2 = \tau_{и}/\tau_o$; $X_3 = E/E_o$; $X_4 = N_v/N_{v,o}$ – параметрические критерии.

Индексы:

ж – жидкая фаза;
м – модифицированный;
с – среда (внешняя фаза);

Повышение эффективности процессов экстрагирования целевых компонентов (ЦК) из твердой фазы с целью более полного и быстрого их извлечения при низких энергозатратах является актуальной задачей. Одним из способов её решения применительно к растительным материалам является использование метода электро-разрядного экстрагирования (ЭРЭ), при котором происходит интенсификация процесса – за счет следующих воздействий: измельчения твердой фазы, разрушения мембранных оболочек клеток, включения в работу молярного механизма внутреннего массопереноса, турбулизации внешней фазы за счет явлений кавитации и ударных волн. Однако процесс ЭРЭ еще мало изучен, что и предопределило необходимость проведения данной работы, в которой экспериментально исследована кинетика ЭРЭ извлечения алкалоидов из коры раувольфии и листьев растения «красавка». опыты проводили на экспериментальной установке, в которой генерировались прямоугольные импульсы, объем электроразрядной камеры составлял $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. В качестве экстрагента использовали 1,5% – ный водный раствор уксусной кислоты. Эксперименты заключались в снятии кривых кинетики при различных соотношениях твердой и жидкой фаз и при различных электрических параметрах процесса.

Анализ процесса показал, что его нецелесообразно доводить до состояния, близкого к равновесию, т. к. при превышении определенного времени экстрагирования начинается выход балластных веществ, затрудняющих выделение ЦК из раствора. опыты выявили высокую интенсивность ЭРЭ: его продолжительность в десятки раз меньше таковой при экстрагирования методом настаивания или с применением перемешивающих устройств. Сопоставление результатов этих опытов с данными по экстрагированию методом настаивания [1] показал, что средний удельный выход алкалоидов в случае ЭРЭ на 30% выше.

т – твердая фаза;
v – объёмный;
х, у – движущая сила выражена в массовых долях, в жидкой и твердой фазах соответственно.

На рис.1 представлены значения максимальных выходов алкалоидов $b_{\max} = B_{\max}/S$ в каждом из опытов при ЭРЭ алкалоидов из листьев красавки и энергозатраты, соответствующие получению b_{\max} , – в функции от соотношения фаз L/S . Из приведенных графиков можно сделать вывод о том, что максимальный удельный выход алкалоидов наблюдается при $L/S = 15$, а минимальные удельные энергозатраты – около 25. Дальнейшее увеличение L/S не приводит к значительному уменьшению энергозатрат, но сопровождается снижением выхода ЦК и понижением концентрации алкалоидов в жидкости, что нежелательно.

Было изучено далее влияние электрических параметров при $L/S = 15$ на кинетику ЭРЭ алкалоидов из листьев красавки. Из полученных кинетических кривых рассчитывали объёмный коэффициент массопередачи по твердой фазе. С целью изучения поведения коэффициента массопередачи в ходе процесса его расчет осуществляли с разбиением всего диапазона изменения концентраций ЦК в твердой фазе на ряд зон по уравнению

$$K_{y,v} = \frac{S(y_{n,i} - y_{k,i})}{\tau_i \Delta y_{cp,i} V} \quad (1)$$

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента $K_{y,v}$ от удельной энергии, вводимой в слой, для заключительной стадии процесса. Как и следовало ожидать, с увеличением E указанный коэффициент пропорционально возрастает. Это объясняется ростом интенсифицирующего воздействия электрических импульсов на систему «твердое – жидкость».

В зависимости от величины электрических параметров коэффициент $K_{y,v}$ изменяется следующим образом: с увеличением длительности импульса напряжения увеличивается; с ростом длительности фронта импульса уменьшается; с увеличением длины межэлектродного промежутка до значения 1,5 мм возрастает, а затем уменьшается, с ростом напряженности электро-

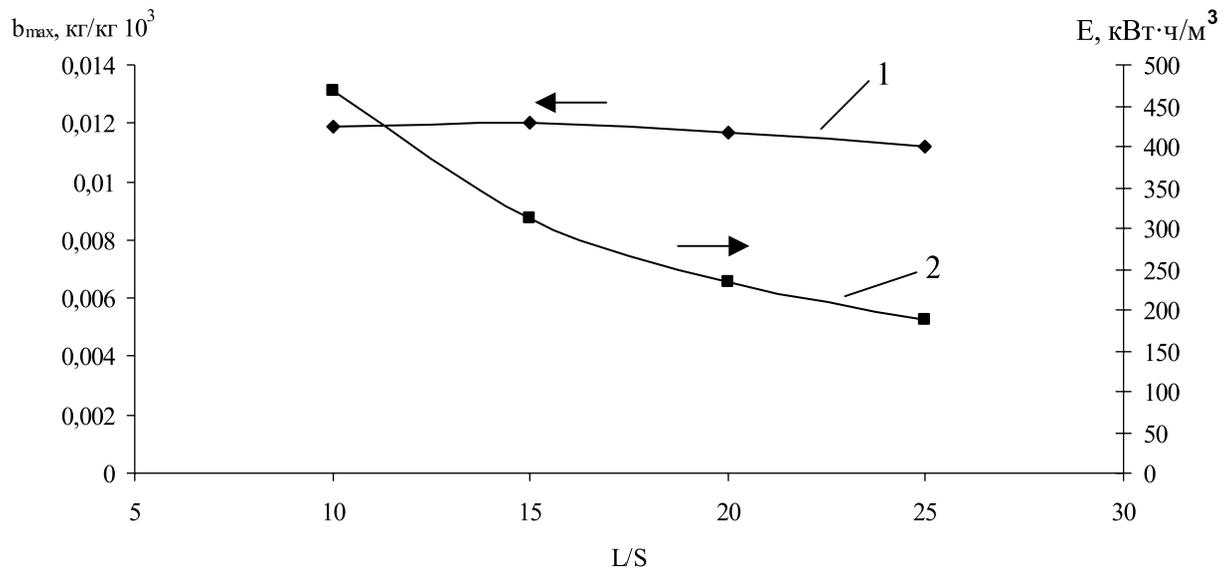


Рис. 1. Зависимость удельного выхода алкалоидов и удельных энергозатрат от соотношения фаз L/S: 1 – удельный выход алкалоидов, 2 – удельные энергозатраты.

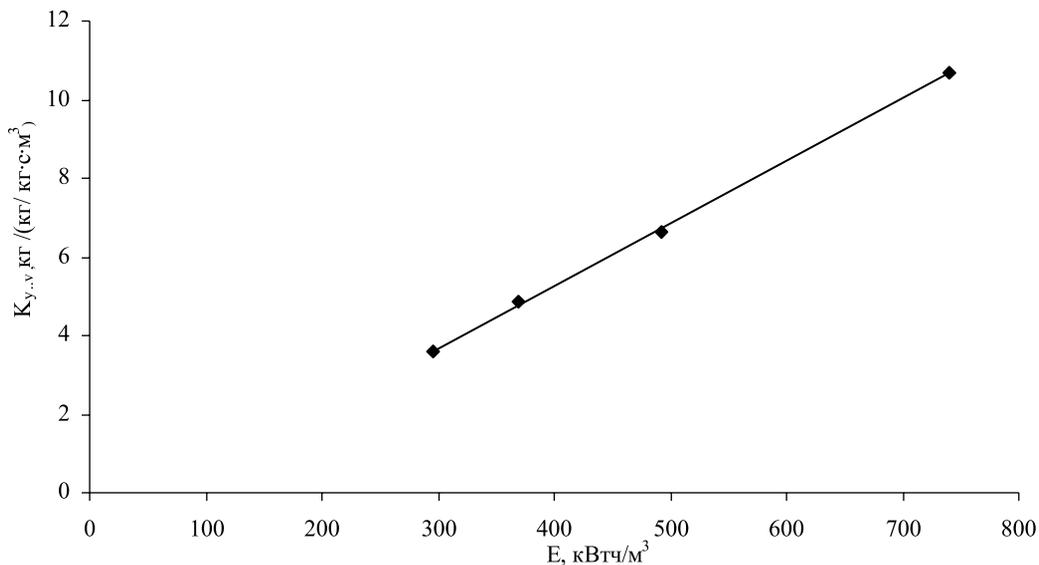


Рис. 2. Зависимость коэффициента массопередачи $K_{y,v}$ от удельной энергии, вводимой в слой.

магнитного поля $E = U/d$ до 21,3 МВ/м, а затем уменьшается; с увеличением частоты подачи импульсов возрастает. Объяснение такого поведения коэффициента $K_{y,v}$ в зависимости от изменения электрических параметров дано в [4].

Увеличение $\tau_{и}$ свыше 0,6 мкс приводит к значительным потерям энергии на токи растекания [2] и поэтому нецелесообразно; при $d > 1,5$ мм увеличивается время запаздывания развития разряда, снижающее время воздействия импульса и

тем самым ослабляющее его влияние на процессы, возбуждаемые при разряде; формирование фронта импульса более короткого, чем 5 нс, требует значительного усложнения установки и поэтому нецелесообразно; при напряженностях ЭМП более 21,3 МВ/м скорость развития канала высока, время запаздывания развития канала мало и канал электрического разряда может протыкать частицу, не разрушая клеток, что вызывает снижение коэффициента $K_{y,v}$. С учетом этих сооб-

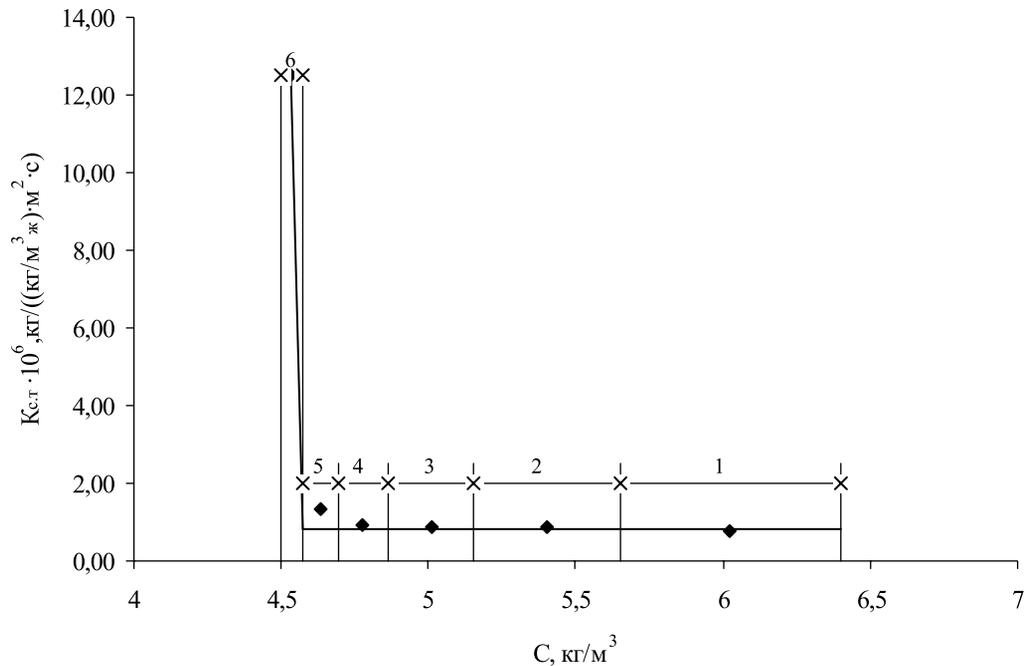


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопередачи от концентрации в твердой фазе при соотношении загружаемых фаз $L/S=10$. (крестиками обозначены интервалы концентрационных участков).

ражений можно рекомендовать следующие режимные параметры ЭРЭ: $\tau_{и} = 0,6$ мкс, $d = 1,5$ мм, $\tau_{ф} = 5$ нс, $f = 5$ Гц, $E = 21,3$ МВ/м.

Позонный расчёт коэффициента массопередачи показал, что в первых по ходу процесса пяти концентрационных зонах коэффициент $K_{у.в}$ сохраняет постоянное значение, однако в шестой зоне (при достижении концентрации $C_{кр} \approx 4,6$ кг/м³) резко возрастает (рис. 3). Эта закономерность наблюдается на всех графиках при различных соотношениях L/S , при этом величина $C_{кр}$, имеет практически одно и то же значение. Можно предположить, что на заключительной стадии ЭРЭ (при $C_{кр} \leq 4,6$ кг/м³) происходит интенсивное разрушение клеточной структуры материала, сопровождающееся более свободным выходом ЦК во внеклеточную область, что и приводит к увеличению коэффициента массопередачи. На рис.4 показана зависимость соотношения коэффициентов массопередачи ($K_{с.т.6} / K_{с.т.1-5}$) в шестой и первых пяти зонах при различных нагрузках фаз. В соответствии с этой закономерностью предлагается двухзонная математическая модель для описания кинетики процесса ЭРЭ: первую зону составляет диапазон концентраций распределяемого вещества в твердой фазе от $C_{н}$ до $C_{кр}$, а

вторую – диапазон концентраций от $C_{кр}$ до $C_{к}$.

Опытные данные по коэффициентам массопередачи были обобщены критериальными уравнениями. Для первой концентрационной зоны ($C \geq C_{кр} = 4,6$ кг/м³) получены следующие зависимости:

$$Sh_{Т.М} = 5,9 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{1,17}$$

при $X_4 = 0,6-1$; (2)

$$Sh_{Т.М} = 5,9 Re_M^{0,611} Sc^{0,33} X_1^{-0,508} X_2^{1,16} X_3^{3,488} X_4^{0,42}$$

при $X_4 = 1-1,51$, (3)

где $Re_M = 0,5 - 1,5$; $X_1 = 2,5 \cdot 10^{-8} - 1,3 \cdot 10^{-7}$; $X_2 = 5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$; $X_3 = 0,65 - 1,21$.

Необходимый для расчета числа $Sh_{Т.М}$ коэффициент молекулярной диффузии D брали как для гиосциамина (основного компонента алкалоидов) и определяли его по формуле Вильке - Ченга [3]. В качестве аналога скорости в модифицированном числе Рейнольдса взято произведение $f \cdot h$. Масштабы отнесения τ_o , E_o , $N_{v.o}$ в параметрических критериях $X_1 \dots X_4$ были приняты равными: $\tau_o = 0,2$ с; $E_o = 21,3$ МВ/м; $N_{v.o} = 4,5 \cdot 10^9$ Вт/м³.

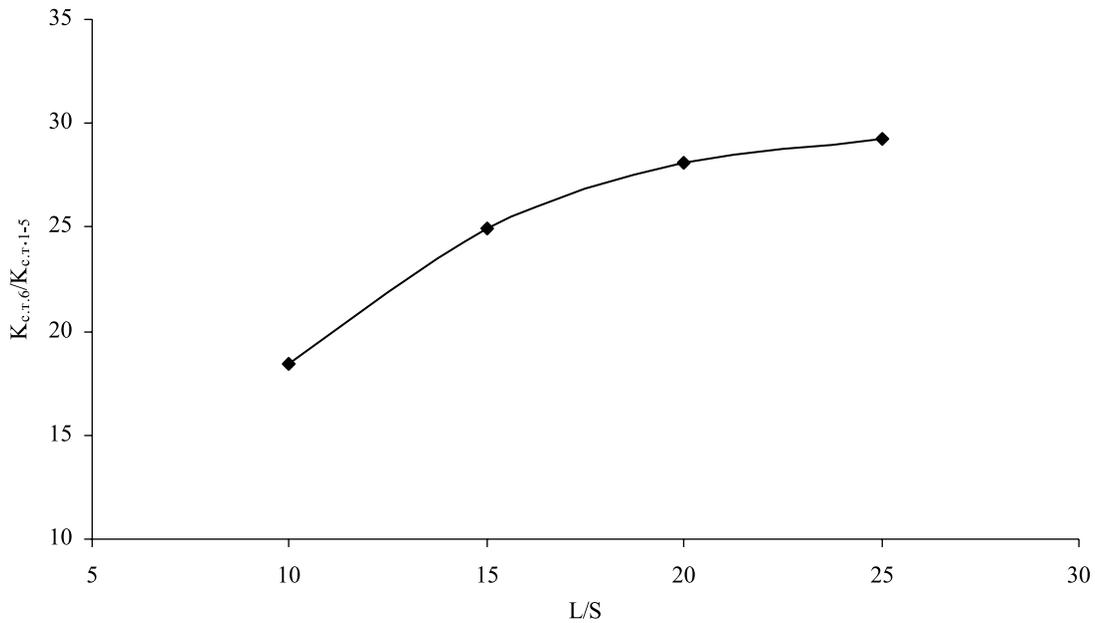


Рис. 4. Зависимость соотношения коэффициентов массопередачи ($K_{с.т.6}/K_{с.т.1-5}$) при различных загрузках фаз.

Средняя относительная погрешность вычислений числа $Sh_{ТМ}$ по уравнениям (2), (3) составила $\pm 3,3\%$. Пересчет коэффициентов массопередачи для второй концентрационной зоны может быть осуществлен с помощью графика на рис. 4.

Воздействие энергии движущейся жидкости и ударной волны, может приводить к смыванию диффузионного пограничного слоя, образовавшегося вокруг частицы. Полное его обновление вызывает нестационарность процесса массоотдачи, что приводит к существенному ускорению внешнего массообмена. Для изучения значимости этого явления при ЭРЭ была рассмотрена следующая одномерная задача нестационарной диффузии ЦК в жидкой фазе у поверхности пластины (листья красавки):

$$\frac{\partial C_c(x^*, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C_c(x^*, \tau)}{\partial (x^*)^2}, \quad 0 < x^* < \infty, \tau > 0, \quad (4)$$

$$C(x^*, \tau) = C_c, \quad 0 \leq x^* < \infty, \tau = 0, \quad (5)$$

$$C(x^*, \tau) = C_{п}, \quad x^* = 0, \tau > 0, \quad (6)$$

$$C(x^*, \tau) = C_c, \quad x^* > \infty, \tau \geq 0. \quad (7)$$

Из её решения, полученного при $C_c, C_{п}, D = \text{const}$ в виде

$$\frac{C(x^*, \tau) - C_{п}}{C_c - C_{п}} = \text{erf}\left(\sqrt{Fo_m}/2\right), \quad (8)$$

нашли плотность потока распределяемого вещества i у поверхности пластины

$$i = -D \left(\frac{\partial C_c}{\partial x^*} \right)_{x^*=0} = -D \left(\frac{\partial [\text{erf}(z)]}{\partial x^*} \right)_{x^*=0}$$

$$(C_{п} - C_c) = \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} (C_{п} - C_c) = \beta_c (C_{п} - C_c), \quad (9)$$

где параметр $\beta_c = \sqrt{D/(\pi\tau)}$ имеет смысл мгновенного коэффициента массоотдачи. Средний на интервале $(0 \dots \tau_{п})$ коэффициент массоотдачи определяется выражением

$$\bar{\beta}_c = \frac{1}{\tau_{п}} \int_0^{\tau_{п}} \sqrt{D/(\pi\tau)} d\tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D/\tau_{п}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Df}. \quad (10)$$

На рис. 5 дано сопоставление коэффициента $\bar{\beta}_c$ с коэффициентом массопередачи $K_{с.ж}$, рассчитанным из опытных кинетических кривых, из которого видно, что оба графика согласуются качественно, а величины $\bar{\beta}_c$ с и $K_{с.ж}$ имеют один

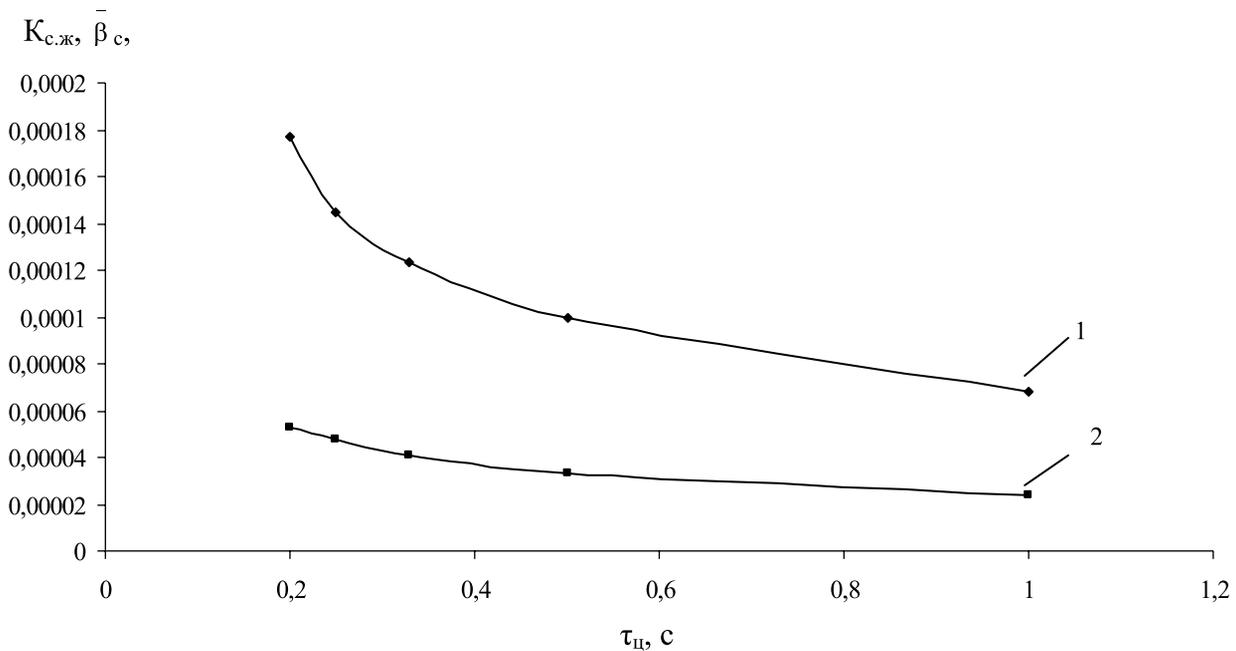


Рис. 5. Сопоставление коэффициентов $K_{с.ж}$ и $\bar{\beta}_c$ при различных значениях времени цикла $\tau_{ц}$: 1 – $K_{с.ж}$; 2 – $\bar{\beta}_c$.

порядок. Это может свидетельствовать о том, что нестационарность массоотдачи играет существенную роль при ЭРЭ. Полученная зависимость (10) может быть использована для оценки коэффициента массопередачи по жидкой фазе в процессе ЭРЭ для частиц платинчатой формы.

По результатам исследований составлена технологическая линия получения алкалоидов из растительного сырья методом ЭРЭ с 4-х электродной экстракционной камерой объёмом 0,12 м³ производительностью 0,24 м³/сут по жидкому экстракту и проведен её технико-экономический анализ. Расчетный экономический эффект от внедрения технологии ЭРЭ составляет 418 тыс. руб/год. Испытание способа на пилотных аппаратах ЭРЭ в лабораторных условиях Пятигорской фармацевтической фабрики показало увеличение выхода алкалоидов, пектинов, флавоноидов на 25...40 % с одновременным сокращением времени экстрагирования до 70 раз в зависимости от перерабатываемого сырья и удельной мощности, вводимой в систему. Полу-

ченные результаты подтверждают высокую эффективность метода ЭРЭ, который даёт увеличение выхода ЦК на 30...40%, сокращение длительности процесса в десятки раз и экономически выгоден. Найденные кинетические зависимости могут быть использованы для расчета процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казуб В.Т., Денисенко Б.И. Способ получения изохолиновых алкалоидов // А. с. 1693750 СССР, МКИ А 61К35/78. – 1991. № 43.
2. Казуб В.Т. Кинетика и основы аппаратного оформления процессов электроразрядного экстрагирования биологически активных соединений. Дис. ... докт. техн. наук. Пятигорск. 2002.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. 3 – е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592с.
4. Борисов А.Г. Электроразрядное экстрагирование целевых компонентов из растительного сырья. Дисс. ... канд техн. наук. М.: 2006. – 147 с.