

ХІМІЯ. ХІМІЧНА, БІОЛОГІЧНА ТА ХАРЧОВА ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 532.528

Т. Вітенько, канд. техн. наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ ВАЛЕРІАНИ ШЛЯХОМ ПОПЕРЕДНЬОЇ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ЕКСТРАГЕНТА

В роботі запропоновано спосіб інтенсифікації процесу мацерації, що використовується у хіміко-фармацевтичній промисловості при приготуванні настоек, експериментально виявлено інтенсифікацію процесу вилучення валеріанової кислоти із сировини шляхом попередньої активації екстрагента, досліджено зміни густини, температури, електропровідності і рН спирту при його обробці у гідродинамічному кавітаційному пристрої

Вступ

Процеси вилучення цільового компонента з твердого тіла широко розповсюджені у хімічній та харчовій промисловості. До таких процесів можна віднести і екстрагування цільового компонента із рослинної сировини при виготовленні лікарських речовин. У багатьох випадках екстрагування є важливим технологічним процесом, що визначає техніко-економічні показники виробництва в цілому. Тому актуальним на сьогодні залишається удосконалення апаратурно-технологічного оформлення процесів екстракції.

Аналіз проблеми

Для приготування настоек в хіміко-фармацевтичній промисловості використовують методи: мацерації і її різновиди, перколяції та розчинення густих і сухих екстрактів. Найповільнішим з перелічених методів є мацерація. Крім того, при використанні цього методу з сировини не повністю вилучається діюча речовина. З метою інтенсифікації екстрагування матеріалу процес проводять з використанням ремацерації, мацерації з примусовою циркуляцією екстрагента, турбоекстракції, ультразвука та ін. Ремацерація дозволяє при менших витратах часу більше вилучити компонент за рахунок підтримування високої різниці концентрацій у сировині й екстрагенті [1]. Спосіб з примусовою циркуляцією екстрагента базується на неперервному перекачуванні екстрагента насосом через сировину до стану рівноваги, що скорочує процес. Для інтенсифікації мацераційного процесу ефективним є використання ультразвукових коливань [2]. При цьому прискорюється процес і досягається повнота вилучення діючих речовин. Ультразвукові коливання викликають виникнення кавітації, внаслідок цього прискорюється розчинення вмісту клітини, збільшується швидкість обтікання частинок сировини, у пограничному дифузійному шарі екстрагента виникають турбулентні і вихрові потоки. Молекулярна дифузія всередині клітин матеріалу і у дифузійному шарі міняється на конвективну, що приводить до інтенсифікації масообміну. Виникнення кавітації викликає також руйнування клітин. При цьому екстрагування прискорюється за рахунок вимивання екстрактивних речовин із зруйнованих клітин і тканин. Цей спосіб скорочує процес до декількох хвилин. Турбоекстракція [3], в основі якої є інтенсивне перемішування сировини (турбінна мішалка обертається із швидкістю 8000 – 13000 об/хв.) і екстрагента при одночасному подрібненні сировини, дозволяє скоротити процес до 10

хвилин і при цьому отримати стандартну настойку. Останніх два методи є найефективнішими. Вони дозволяють значно прискорити процес масообміну, але внаслідок суттєвого подрібнення сировини і вимивання високомолекулярних речовин зі зруйнованих клітин отримують вилучення із баластами і значним вмістом мілкодисперсної фази (мутні). Такі екстракти потребують відстоювання протягом декількох діб або центрифугування, а наявні баласты зменшують термін їх придатності і утруднюють очищення.

Перспективним для практичної реалізації в промислових умовах може вважатись метод інтенсифікації шляхом попередньої фізико-хімічної обробки екстрагента (тобто його активації), оскільки його можна використати на підприємстві з найменшими витратами для виробництва. Відомо декілька методів активації рідких середовищ. Авторами [4] вивчалися різні методи впливу на рідкі середовища з метою їх активації. Це насамперед: дезінтеграція, кавітація, омагнічування, вплив електричного поля через проникну перегородку з утворенням катодної води, вакуумування, вплив ефекту Юткіна та ін. Загальним, що виявляється при експериментальному дослідженні різних методів активації, є зміна рН середовища, а відповідно і електричної провідності.

У випадку кавітаційно-комулятивної обробки середовища відбувається розрив водневих зв'язків, утворення мономерних молекул, іонів, вільнорадикальних сполук короткого терміну життя та їх продуктів рекомбінації, що призводить до зміни фізико-хімічних властивостей екстрагенту [5]. Це можна використати у технологічних процесах приготування настоек і екстрактів з метою їх інтенсифікації. Слід зауважити, що фізико-хімічні особливості окремої рослинної сировини і процесів потребують в кожному випадку індивідуального вивчення. Огляд літератури показує, що процесу екстрагування кавітаційно активованим екстрагентом у системах тверде тіло – рідина до сьогоднішнього часу не приділялось достатньо уваги, немає достатньої кількості експериментальних даних, не існує чіткої теорії процесу. Тому дослідження масообміну при екстрагуванні і теоретичне обґрунтування інтенсифікуючої дії гідродинамічного кавітаційного поля є завданням актуальним і своєчасним.

Мета роботи полягала у експериментальному дослідженні масообміну в системі тверде тіло - рідина після попередньої обробки 70% спирту у гідродинамічному кавітаційному пристрої, що супроводжується його активацією, як методу інтенсифікації процесу.

Опис експериментальних стендів та методики експериментів

Об'єктом досліджень вибрано спиртову настоянку валеріани. Згідно зі стандартом, якість препаратів валеріани оцінюється за вмістом діючих речовин [6]. Основною діючою речовиною таких препаратів є валеріанова кислота, якої у препараті повинно бути не менше 2%. Дослідження процесу екстрагування проводили на лабораторній установці, яка складалась з циліндричного реактора, термостатованого за допомогою водяної бані [7]. Температура процесу фіксувалась за допомогою контактного термометра. Активацію спирту проводили у кавітаційному пристрої динамічного типу, що являє собою мішалку, робочі функції у якій виконує кавітуюча крильчатка (рис.1).

Для оцінки умов процесу активації спирту були розраховані критичні значення $Re_{кр}$, при яких починається кавітація ($Re_{кр} = 2,1 \cdot 10^5$). Наявність кавітації також фіксували за супутніми їй явищами і ефектами, зокрема: виникненням в рідині турбулентних зон, заповнених парогазовими бульбашками (оцінювали візуальним спостереженням й фотозйомкою); виникненням ділянок пониженого тиску, співрозмірним з тиском насичених парів (вимірювали вакуумметром), зміною фізико-хімічних властивостей спирту (густини, рН, електропровідності). На основі результатів вищеназаних розрахунків та експериментів був вибраний режим активації екстрагента. Спирт піддавався кавітаційному впливу протягом двох хвилин при температурі +18°C і

швидкості обертання крильчатки $n=125 \text{ с}^{-1}$. Густина середовища визначали ареометрами, рН-іономіром ЭВ-74, електропровідність вимірювали за допомогою моста Кольрауша.

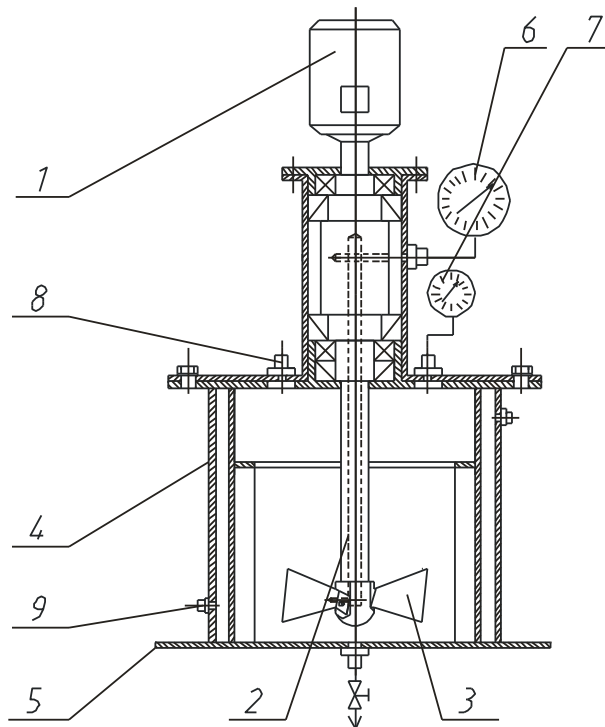


Рисунок 1 - Схема гідродинамічного кавітаційного пристрою: 1-електродвигун; 2-пустотілий вал; 3-кавітуюча крильчатка; 4-корпус; 5-рама; 6-вакуумметр; 7-манометр; 8-патрубок підведення оброблюваного середовища; 9-патрубок з'єднання з термостатом

Методика експерименту з дослідження процесу екстрагування валеріанової кислоти з кореня валеріани полягала у наступному. Після розігрівання термостату до потрібної температури в нього поміщали скляний реактор об'ємом 0,5 літра. В реактор засипали сировину певної фракції, відсіяної на ситах, і наливали активований або неактивований 70% спирт. Процес відбувався при постійній температурі – $+20^{\circ}\text{C}$. Через певні проміжки часу відбирали проби суміші на аналіз. Визначали вміст валеріанової кислоти за стандартною методикою. В результаті отримали дані зміни концентрації валеріанової кислоти у спирті в процесі його екстрагування.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження зміни властивостей спирту внаслідок кавітаційної обробки подані в таблиці 1.

Таблиця 1 - Властивості спирту після кавітаційної обробки

Параметр	Густина, кг/м^3	Температура, $^{\circ}\text{C}$	pH	χ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Початкове значення	875	18	7,2	$1,1\cdot 10^{-4}$
Значення після обробки	855	20,5	7,7	$2\cdot 10^{-4}$

Зменшення густини екстрагента можна пояснити руйнуванням молекул екстрагента під дією локальних тисків, знакозмінних напруг та кумулятивних

мікрострумин. Підвищення температури в часі відбувається за рахунок переходу частини механічної енергії у теплову (рис.2).

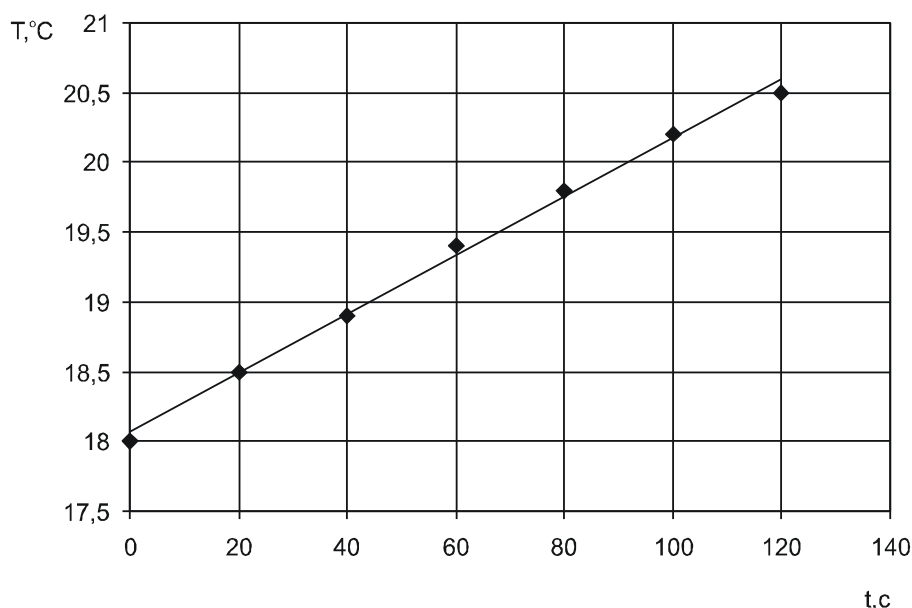


Рисунок 2 - Зміна температури 70% спирту в часі при кавітаційній обробці

Внаслідок комп'ютерної обробки експериментальних даних отримали рівняння зміни температури в часі:

$$T = T_0 + k_1 \cdot t,$$

де T_0 – початкова температура, °C; k_1 – емпіричний коефіцієнт (для даних умов 0,02 град/с); t – час обробки, с.

Зміна рН середовища виникає внаслідок руйнування водневих зв'язків молекул спирту і води (рис.3).

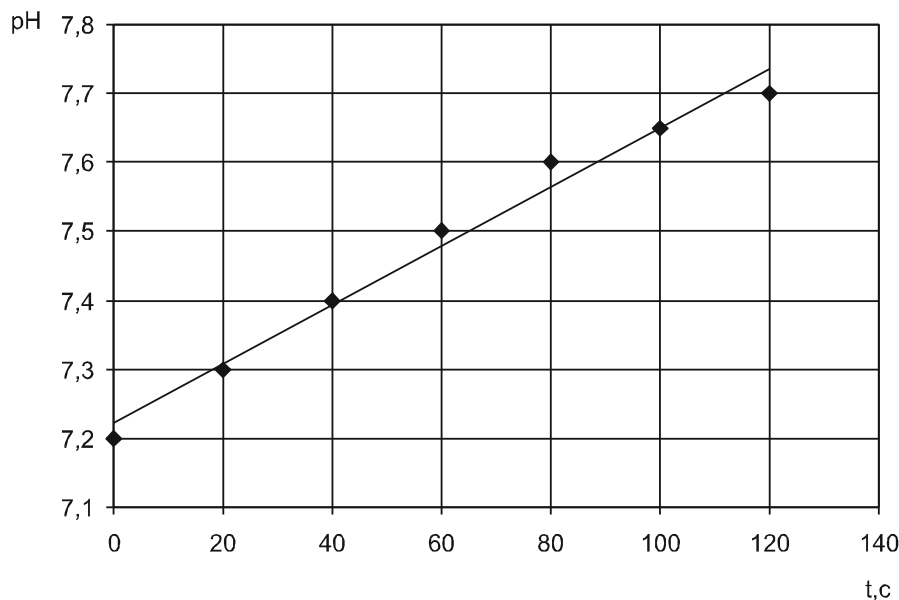


Рисунок 3 - Зміна рН екстрагенту в часі при кавітаційній обробці

У відповідності із отриманими експериментальними даними рН спирту змінюється при $T_{обр} = 18^\circ\text{C}$ за залежністю:

$$pH = pH_0 + k_2 \cdot t,$$

де pH_0 – початкове значення рН; k_2 – емпіричний коефіцієнт ($k_2 = 0,0043$); t – час обробки, с.

З практичної точки зору є цікавим, протягом якого часу екстрагент зберігає свої властивості. Результати такої експериментальної оцінки представлено на рис.4.

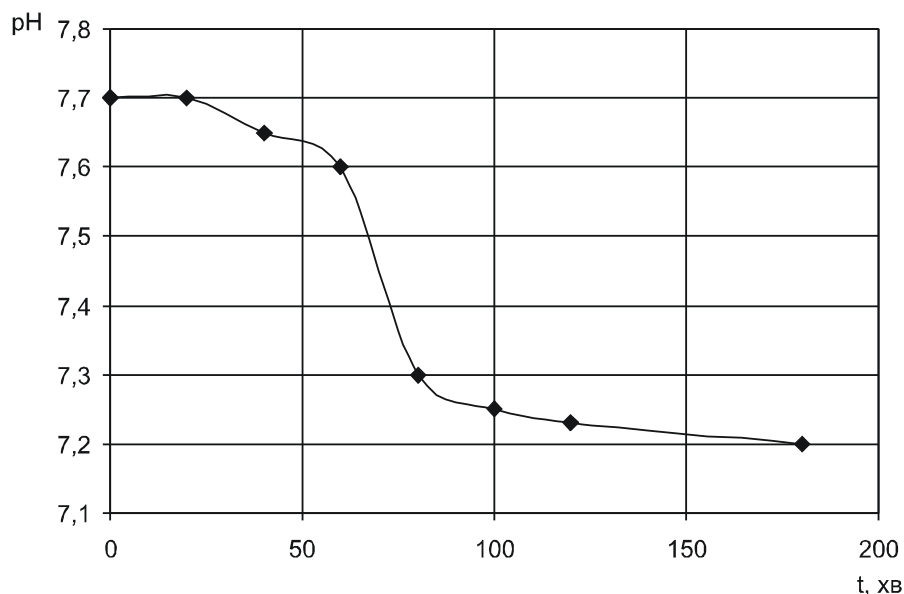


Рисунок 4 - Зміна рН екстрагента в часі після кавітаційної обробки

З рисунка видно, що значення рН залишається незмінним протягом перших 40 хв., є суттєво меншим від 60 до 180 хвилин. Отже, період найбільшої активності такого екстрагента становить до 40хв.

Оскільки на інтенсивність екстрагування суттєвий вплив має розмір частинок і на різних виробництвах може використовуватись сировина різної фракції, було досліджено вплив розміру частинок на інтенсивність процесу. Досліджувались процеси із наступними розмірами твердої фази: змішана заводська фракція з розмірами частинок 1-2 мм, 2-3 мм, 4-5 мм. Використовували як неактивованій 70% спирт, так і активований. Результати представлені на рис.5.

Аналіз кривих 1,2,3 (рис.5), побудованих для сировини однієї фракції, свідчить про суттєве прискорення процесу екстрагування при використанні активованого спирту. З рисунка видно, що із зменшенням розмірів частинок рівноважна зростає. Так, для неактивованого процесу при розмірі частинок 4-5 мм рівноважна концентрація становить 0.24%, при розмірі 2-3 мм рівноважна 0.28%, а при 1-2мм – 0.3%. При використанні активованого екстрагента рівноважна зростає у всіх випадках у порівнянні із неактивованими процесами з тими ж розмірами частинок. Для d=4-5мм – $C_p=0.28\%$ (криві 1), для d=2-3мм – $C_p=0.37\%$ (криві 2), для d=1-2мм – $C_p=0.38\%$ (криві 3). Аналіз результатів також вказує на суттєве прискорення процесу саме на початковій стадії, що підтверджує твердження впливу активності екстрагенту на швидкість процесу.

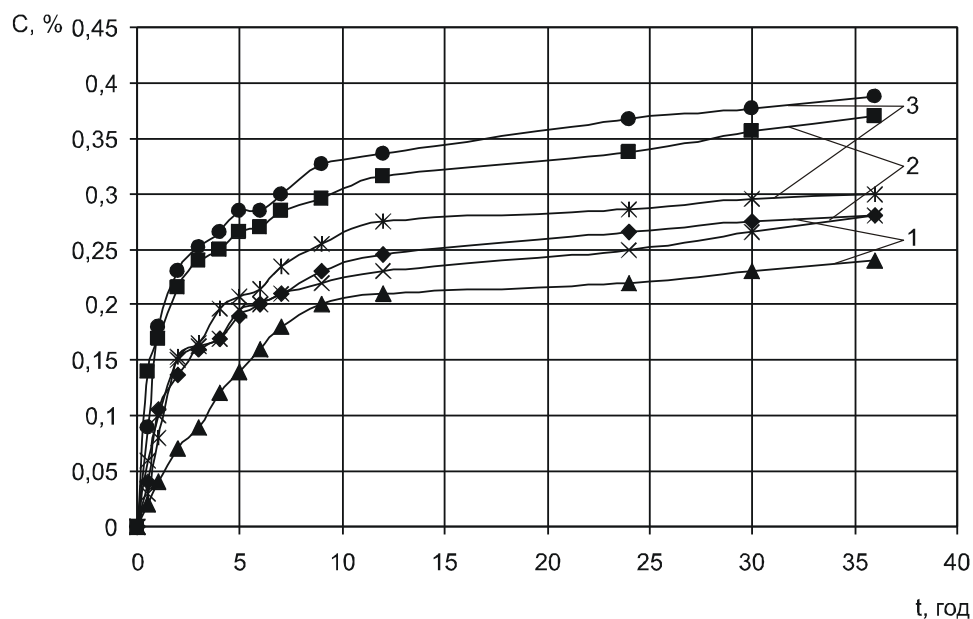


Рисунок 5 - Кінетика вилучення валеріанової кислоти з сировини:
 1- $d_{cp}=4,5\text{мм}$ (▲-неактивований процес, ◆-активований); 2- $d_{cp}=2,5\text{мм}$ (×-неактивований процес, ■-активований); 3- $d_{cp}=1,5\text{мм}$ (* -неактивований процес, ●-активований)

Висновки. Результати порівняння ефективності екстрагування валеріанової кислоти із рослинної сировини активованим у гідродинамічному кавітаційному пристрої екстрагентом свідчать про збільшення швидкості процесу приблизно удвічі на початковій стадії (40–60 хв), порівняно з екстрагуванням при звичайних умовах .

Причиною інтенсифікації є зміна фізико-хімічних властивостей екстрагента при його кавітаційній обробці. Проведені дослідження дають можливість використати цей метод для інтенсифікації екстрагування з твердих тіл.

In the article the intensifying factor at extraction by the activated solvent was experimentally found. Physical and chemical changes of properties of solvent as a result of his treatment in the hydrodynamic cavitations device was investigational

Література

1. Чешуев В.И. Промышленная технология лекарств. -Х.: МТК-книга, 2002.-716 с.
2. Задорский В.М. Интенсификация химико-технологических процес сов на основе системного подхода.- К.: Техника, 1989.-208 с.
3. Федоткин И.М., Жарик Б.Н., Погоржельский Б.И. Интенсификация технологических процессов пищевых производств. - К.: Техніка, 1984. - 176 с.
4. Федоткин И.М., Гулый И.С. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности (Теоретические основы производства избыточной энергии, расчет и конструирование кавитационных теплогенераторов). Часть II -К.: АО "ГЛАЗ", 2000.-898 с.
5. Федоткин И.М., Немчин А.Ф. Использование кавитации в технологических процессах. -К.: Высшая школа. Изд-во при Киев. ун.-те, 1984.-68 с.
6. Государственная фармакопея СССР. - 10-е изд. - М., 1968.
7. Вітенько Т.М., Гашин О.Р. Дослідження кінетики процесу промивання казеїну // Вісник Тернопільського державного технічного університету, - Тернопіль, 2004. -Т.9., №3.- С.146-151.

Одержано 09.03.2006 р.