

РІВНОВАГА ЗА НЕТРАДИЦІЙНИХ ВИПАДКІВ ПЕРЕБІГУ ЕКСТРАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

© Дячок В.В., Іванків О.Л., 2010

Представлено результати теоретичного аналізу ефективності та оцінено експериментально вплив пресування рослинної сировини на стан рівноваги за нетрадиційних випадків перебігу екстракційних процесів.

The result of theoretical investigation of efficiency has been present and with experimental expedience lead through pressing of exhaust plants material on the condition equilibrium of the untraditionally chance derivation extraction process.

Постановка проблеми. Рослинна сировина містить комплекс різноманітних за хімічною будовою та фізіологічною дією біологічно-активних речовин (БАР) у збалансованому та гармонійному поєднанні, що дає змогу оптимально впливати на усі сторони життєдіяльності людини під час їхнього застосування у харчовій, хіміко-фармацевтичній, косметико-парфумерній, хімічній галузях промисловості. Продукти екстрагування часто виступають напівпродуктами, а інколи і кінцевими продуктами виробництва у вищенаведених галузях промисловості. Це означає, що проблеми екстракції із твердих матеріалів і надалі залишатимуться актуальними. Крім того, виробництво БАР у такий спосіб не спричиняє негативного впливу на довкілля, а технології їх одержання можна вважати екологічно безпечними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що в літературі міститься багато матеріалів, присвячених вивченню умов досягнення рівноваги та кінетики перебігу традиційних випадків екстракційного процесу та математичного моделювання закономірностей процесу екстрагування. Проте мало приділено уваги вивченню умов досягнення рівноваги так званих нетрадиційних умов перебігу екстракційних процесів та впливу різних чинників на стан рівноваги, що їх супроводжують. Теоретичний аналіз впливу пресування на стан рівноваги наведено в [1]. Проте експериментального підтвердження ефективності цього в літературі немає.

Мета роботи – дослідити ефективність та оцінити доцільність проведення процесу пресування відпрацьованої рослинної сировини на процес екстрагування ускладнений супутніми явищами, або, як ми умовно назвали, – нетрадиційний випадок перебігу екстракційних процесів [2].

Теоретична частина. Насамперед слід зауважити деякі особливості рослинної сировини як об'єкта твердого тіла клітинної будови. Пористі тіла рослинного походження за контакту з екстрагентом мають здатність до набухання, при цьому збільшуються їхні лінійні розміри і об'єм. За таких обставин об'єм екстрагенту, який поглинувся твердою частинкою рослинного походження, значно більший від порисності сухої сировини. Крім того, розчинення екстрактивних речовин і вологи, яка завжди там присутня, сприятиме збільшенню вільного внутрішнього середовища. За таких обставин об'єм екстрагенту, який заповнює вільне внутрішнє середовище, буде доволі істотним. Після екстрагування рослинна сировина повністю втрачає усілякі пружні властивості і легко пресується.

Математичну інтерпретацію операції пресування розглянемо, враховуючи таку послідовність перебігу процесів, які відбуваються під час екстрагування рослинної сировини: набухання, кінетичного процесу розчинення цільового компонента і досягнення деякого ступеня рівноваги та пресування відпрацьованої рослинної сировини [3].

Для аналізу введемо такі величини: C_o – початкова концентрація цільового компонента у твердій фазі (рослинній сировині), [кг/кг]; W – об'єм екстрагента [m^3]; G – маса твердої фази, взятої для екстрагування, [кг]; $\chi = C/C_p$ – ступінь наближення до рівноваги $0 \leq \chi \leq 1$, C_p , C – рівноважна та поточна концентрація екстрагента, що міститься у клітинному та міжклітинному просторі твердої фази, або іншими словами у порах та вмістилищах рослинної сировини, [кг/ m^3]; $\gamma = [1 - (V/V_o)]$ – ступінь відтиснення, $0 \leq \gamma \leq 1$, тут V та V_o – фактичний об'єм та максимально можливий об'єм екстрагента, який міститься у порах, клітинному та міжклітинному просторі рослинної сировини, враховуючи здатність її до набухання; $\beta = G/W$ – співвідношення фаз, [кг/ m^3]; $\eta = V/G$ – об'єм екстрагента, який утримується твердою фазою після її набухання, [m^3 /кг]; $\varphi = V/W$ – співвідношення об'єму екстрагента, що міститься у порах, клітинному та міжклітинному просторі рослинної сировини, до основного об'єму екстрагента, завантаженого для екстрагування, [m^3/m^3].

Концентрація цільових речовин в екстрагенті, що міститься у клітинному та міжклітинному просторі твердої фази, після умовно першої стадії екстрагування – набухання дорівнює [кг/ m^3]:

$$C_{noc.} = GC_o/V = C_o/\eta. \quad (1)$$

Згідно з припущенням зробленого вище наступною стадією процесу є кінетична стадія або розчинення цільового компонента і досягнення деякого ступеня рівноваги. Принципово кажучи, кінетична стадія розчинення цільового компонента та дифузія його через клітинні мембрани і в порах твердої фази проходить одночасно з набуханням. Проте зроблене припущення про послідовність перебігу вищенаведених стадій з врахуванням наведеного коефіцієнта – χ не спотворює моделювання масообмінного процесу загалом. Тому на кінетичній стадії проходить дифузійний перехід цільового компонента через пори клітинних мембран, міжклітинний простір і в основний об'єм екстрагента. Цю стадію доречно називати кінетично-дифузійною. Ступінь наближення до рівноваги на цій стадії запишеться виразом

$$C_p = C\chi. \quad (2)$$

Або якщо ступінь наближення до рівноваги виразити через концентрацію екстракту:

$$C_{Ip} = C_I\chi,$$

де C_I і C_{Ip} – поточна та рівноважна концентрації екстракту, [кг/ m^3].

Накінець стадія пресування. За рахунок цієї стадії відбувається істотне збільшення концентрації цільового компонента в основному об'ємі екстракту – C_I . В умовах досягнення певного наближення до рівноваги частина екстрагента, яка дорівнює величині V , після розділення фаз залишається у твердій фазі. Кількість цільової речовини у екстракті, який міститься у порах та вмістилищах, тобто у твердій фазі, дорівнює VC , [кг], а в перерахунку на суху рослинну сировину: $VC/G = C\eta$, [кг/кг]. За таких обставин об'єм основного екстракту зменшиться на V [m^3] і становитиме $(W-V)$ [m^3]. В такий спосіб відбуватиметься так зване заміщення фаз, що вимагає уточнення традиційного рівняння матеріального балансу:

$$G(C_o - \eta C) = (W - V)C_I. \quad (3)$$

Після незначних математичних перетворень та підстановки зроблених вище припущень із рівняння (3) визначаємо C_I :

$$C_I = \frac{GC_o - VC}{W - V} = \frac{GC_o - \frac{V_o(1-\gamma)C_p}{\chi}}{W - V_o(1-\gamma)}. \quad (4)$$

У технологічному аспекті найвигіднішою є ситуація, коли концентрація екстрагента – C_I досягає максимального значення. Аналізуючи рівняння (4), C_I досягатиме максимального значення, коли ступінь відтиснення – γ , а також ступінь наближення до рівноваги χ , наблизяться до максимального значення, тобто одиниці.

Кількість цільової речовини, яка перейшла на кінетично-дифузійній стадії в екстрагент

$$M = GC_o - \frac{V_o(1-\gamma)C_p}{\chi} \quad (5)$$

або через об'єм екстрагенту:

$$M = (W - V_o(1-\gamma))C_{1p}\chi; \quad (6)$$

$$M = \left(\frac{1}{\beta} - \eta\right)C_{1p}\chi G. \quad (7)$$

Аналізуючи рівняння (5), (6), (7), доходимо висновку, що кількість цільової речовини, яка переходить в екстрагент за умови реалізації процесу екстрагування на практиці, зростатиме із зростанням ступеня відтиснення γ , зростання ступеня наближення до рівноваги χ та зменшення β , співвідношення фаз тверде тіло–рідина.

Вищенаведені теоретичні викладки добре узгоджуються з одержаними результатами експериментальних досліджень вивчення умов досягнення рівноваги за багаторазового екстрагування алкалоїдів із кореневищ скополії 40 % спиртом етиловим. А саме, – порівнювався вміст алкалоїдів в екстракті отриманого після досягнення рівноваги з подальшим розділенням твердої і рідкої фаз; методом звичайного фільтрування і методом пресування твердої фази за тиску $5 \cdot 10^5$ Па, за багаторазового екстрагування. Вихідна сировина містила 0,75 % алкалоїдів. Залишковий вміст вологи під час пресування становив 45 %, під час фільтрування – 100 %. У таблиці наведені експериментальні дані одержані в результаті багаторазового екстрагування однієї порції сировини (100 г кореневищ скополії) свіжим екстрагентом 40 % спиртом етиловим в апараті з мішалкою.

Як впливає з експериментальних даних таблиці, в обох методах досліджень спостерігається нетрадиційний випадок досягнення умов рівноваги та перебігу екстракційного процесу загалом, тобто $C_{1p} \neq C_p$, а $C_p > C_{1p}$ [1]. Пояснення цьому полягає в утворенні асоціатів між молекулами екстрагента та дифільними молекулами алкалоїдів [4].

Як бачимо із таблиці, концентрація алкалоїдів в основному об'ємі екстракту C_{1p} за розділення фаз, застосовуючи пресування, більша за таку саму концентрацію у випадку фільтрування. До того ж внаслідок реалізації методу пресування концентрація алкалоїдів у клітинному та деякою мірою у міжклітинному середовищі – C_p також значно більша від такої самої під час виконання методу фільтрування для розділення фаз. Це говорить про те, що мембрани уцілілих клітин внаслідок набухання в екстрагенті ніби відновили свої початкові властивості напівпроникливих оболонок. Як результат, вони легко пропускають молекули екстрагента і не пропускають молекул алкалоїдів, асоційованих у великі об'ємні комплекси з розчинником.

І нарешті, за реалізації методу відтискання рушійна сила процесу екстрагування:

$$\Delta C_p = C_p - C_{1p}, \quad (9)$$

тобто різниця концентрацій алкалоїдів у внутрішньому середовищі клітини та деякою мірою у міжклітинному просторі і в основному об'ємі екстрагента є більшою під час пресування, що говорить про доцільність застосування пресування. Ця закономірність спостерігається за багаторазового екстрагування однієї порції сировини. У той час, коли проводити розділення твердої та рідкої фаз звичайним фільтруванням, такої закономірності не спостерігається (таблиця). Найбільше збільшення концентрації в екстрактах в обох випадках завершується на четвертому екстрагуванні. Подальше зростання концентрації є незначним і, очевидно, проведення більшої кількості екстракцій з точки зору виробництва та його економіки було б недоцільним. Проте під час застосування пресування спостерігається дещо більший вихід цільового компонента, що підтверджує доцільність проведення операції відтискання і за нетрадиційних випадків перебігу екстракційних процесів.

Ця сама особливість напівпроникливих мембран зауважується під час екстрагування свіжої рослинної сировини. На шляху дифузії біологічно активних речовин є жива клітинна стінка (мембрана), фізіологічний стан якої залежить від багатьох чинників. Одним із них є стан протоплазми, який накладає відбиток на пристінний шар мембрани, роблячи її напівпроникною.

Екстрагент легко проникає у внутрішній об'єм клітини (осмос), а зворотний процес дифузії (плазмоліз) продуктів розчинення цільових речовин є утруднений.

Отже, вирішення проблеми повноти вилучення можливе за рахунок здійснення процесу пресування рослинної сировини після кожного екстрагування. Тому під час реалізації процесу екстрагування рослинної сировини на практиці стадію пресування слід не тільки враховувати, а й проводити.

Результати порівняння вмісту алкалоїдів в екстракті в умовах рівноваги під час екстрагування 40 % спиртом кореневищ скополії і розділенні твердої та рідкої фаз методом відтискання та фільтрування

№ екстракції	Пресуванням			Фільтруванням		
	$C_{lp};[\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_p;[\text{кг}/\text{м}^3]$	$\Delta C_p;[\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_{lp};[\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_p;[\text{кг}/\text{м}^3]$	$\Delta C_p;[\text{кг}/\text{м}^3]$
1	3,60	8,90	5,30	3,30	4,20	0,90
2	1,40	5,02	3,62	2,10	2,85	0,75
3	0,95	3,67	2,69	0,69	1,39	0,70
4	0,35	2,36	2,01	0,14	0,86	0,72
5	0,22	2,04	1,82	0,10	0,82	0,72
6	0,14	1,50	1,36	0,09	0,78	0,69
7	0,12	1,51	1,39	0,08	0,78	0,70

Проведений математичний аналіз підтверджує припущення, зроблене вище, а саме: поряд з кінетичним фактором, такими як ступінь досягнення рівноваги – χ , а також гідродинамічним, таким, як співвідношення фаз – β під час екстрагування рослинної сировини, здатної до набухання, фактор пресування також відіграє істотну роль.

1. Дячок В.В., Попович О.Р. Дослідження впливу відтискання відпрацьованої рослинної сировини на ефективність процесу екстрагування // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2007. – № 590. – С. 240–243. 2. Дячок В.В. Моделювання нетрадиційних випадків перебігу екстракційних процесів // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №6. – С. 209–212. 3. Дячок В.В. Математична модель процесу екстрагування із рослинної сировини // Хімічна промисловість України. – 2001. – №4. – С. 52–55. 4. Аксельруд Г.А., Дячок В.В. Кінетика екстрагування фосфоліпідів з рослинної сировини // Фармацевтичний журнал. – 1994. – № 4. – С. 49–50.