

УДК 539.217 2:66.084

Экстрагирование при периодическом впрыскивании экстрагента в паровую фазуД-р техн. наук **Е.В. Иванов**, ivanov-maximov@yandex.ru

ФГУП «РНЦ «Прикладная химия»,

193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, 26, литер А

Канд. техн. наук **Н.А. Матвеева**, matveevanatalja2007@rambler.ru

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Рассматривается процесс экстрагирования целевых компонентов из растительного сырья при периодическом резком понижении давления в экстракторе. Для этого с помощью гидравлической форсунки под давлением 20 МПа в паровую фазу впрыскивается экстрагент, температура которого ниже температуры пара. В результате конденсации пара на каплях жидкости давление в аппарате снижается в 16–65 раз в течение долей секунды и экстрагент вскипает. Исследован вакуумный осциллирующий режим кипения экстрагента и способ интенсификации процесса после его выхода на «регулярный режим» (скорость экстрагирования резко снижается) путем перераспределения целевых компонентов из глубины частиц сырья к их поверхности. Приведены схемы установок и результаты экспериментов, свидетельствующие об эффективности данного способа экстрагирования.

Ключевые слова: экстрагирование; вскипание экстрагента; периодическое вакуумирование аппарата.

Extraction during periodic injection of an extractant into the vapour phaseD.Sc. **E.V. Ivanov**, ivanov-maximov@yandex.ru

FSUE «RSC «Applied Chemistry»

193232, Russia, St. Petersburg, Krylenko str., 26A

Ph.D. **Matveeva N.A.**, matveevanatalja2007@rambler.ru

University ITMO

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosova str., 9

The extraction target components process from the plant raw materials with harshly periodic decompression in the extractor is considered. By means of using hydraulic air-jet under the pressure of 20 MPa extractant is injected to the steam phase at the temperature below of the steam. As a result of steam condensation on droplets of fluid the apparatus pressure is decreased in 16-65 times during the fraction of a second and the extractant is boiled up. Vacuum oscillating extractant boiling mode was researched and the way of the process intensification after coming to the "regular" mode (extraction rate is harshly decreased) by redistributing of the target components from depths of raw material particles to their surface. Installation schemes and the results of experiments are offered demonstrating the effectiveness of this extraction method.

Keywords: extraction; boiling extractant; periodic apparatus vacuumizing.

Недостатком большинства способов экстрагирования целевых компонентов из пористых частиц является большая продолжительность процесса и низкая скорость, в особенности на заключительной «регулярной» стадии [1]. Для интенсификации процесса В.М. Лысянским предложен способ экстрагирования в режиме вакуумного кипения экстрагента [1–9]. Однако, в настоящее время он применяется крайне редко, что обусловлено высокими затратами энергии (тепла) на его проведение.

В режиме вакуумного осциллирующего кипения экстрагента [10–11, 20] процесс проводится в диабатическом режиме так, чтобы теплота, затраченная на испарение жидкости, возвращалась в перерабатываемую суспензию. Адиабатический режим реализуется путем периодического изменения объема термостатированной системы, состоящей из перерабатываемой суспензии и парового пространства. С увеличением объема системы давление в ней понижается, жидкость оказывается перегретой, вскипает

с образованием и ростом паровых пузырьков. С уменьшением объема системы давление в ней возрастает, пузырьки схлопываются, кипение мгновенно прекращается, а тепло испарения (конденсации) возвращается в суспензию. Недостатком способа является сложность его реализации при переработке большого количества сырья.

Наиболее близким к процессу, исследованному в данной работе, является способ экстрагирования с резким сбросом давления в экстракторе путем его быстрого подсоединения к заранее вакуумированной емкости (ресиверу) [12–15]. В аппарате резко снижается давление, экстрагент интенсивно вскипает, а скорость процесса увеличивается. Его недостатки обусловлены большой продолжительностью вакуумирования ресивера и громоздкостью оборудования.

Задачей настоящего исследования стала разработка нового способа экстрагирования в обогреваемых экстракторах любых типов (емкостных аппаратах без мешалки, аппаратах с мешалкой, пульсационных аппаратах, аппаратах с ультразвуковой обработкой суспензии и т.д.), обеспечивающего высокую скорость процесса, большие выходы целевых компонентов в извлечение и простоту аппаратурно-технологического оформления процесса.

Сущность способа заключается в том, что из экстрактора периодически удаляются неконденсирующиеся газы, а в паровую фазу впрыскивается диспергированный экстрагент или ранее полученный экстракт, температура которых ниже температуры пара. Кроме того, после выхода процесса на «регулярный» режим (скорость процесса резко снижается) из экстрактора сливается экстрагент, а в паровую фазу один или несколько раз впрыскивается диспергированный экстрагент или ранее полученный экстракт, после чего слитый экстрагент возвращается в аппарат и продолжается процесс экстрагирования.

Как показали экспериментальные и теоретические исследования при впрыске в паровой объем экстрактора через гидравлическую форсунку под давлением 20 МПа экстрагента или экстракта с температурой 20 °С давление в аппарате в результате конденсации пара на каплях холодной жидкости понижалось в 16–65 раз в течение долей секунды. Величина кратности понижения давления зависела от начальной температуры пара – чем выше температура пара, тем больше кратность понижения давления. В результате происходило резкое вскипание экстрагента с интенсивным гидродинамическим воздействием на пористые частицы, скорость экстрагирования возрастала. Указанный эффект объясняется частичной заменой диффузионного массопереноса целевых компонентов в пористых частицах конвективным (преимущественно в крупных порах).

Вне зависимости от того, в каком режиме осуществлялось экстрагирование, через некоторое время периферийные слои частиц истощались по извлекаемым (целевым) компонентам и скорость экстрагирования существенно снижалась. В этот момент времени целевые компоненты оставались либо в ядрах (центральных областях) частиц (при экстрагировании во внутридиффузионном режиме), либо на значительном расстоянии от транспортных пор (при экстрагировании в диффузионно-конвективном режиме). Дальнейшее увеличение выхода целевых компонентов в извлечение происходило только за счет молекулярной диффузии, и расход энергии на обработку сырья становился неэффективным.

В результате резкого понижения давления в аппарате при конденсации пара после впрыска в паровое пространство холодного экстрагента или экстракта экстрагент вскипал вначале в крупных порах, а затем, при последующих резких понижениях давления и в более мелких (рис. 1 и 2). Вместе с экстрагентом из ядра частицы к ее периферии или к крупным (транспортным) порам перемещались целевые компоненты. Экспериментальные исследования показали, что при экстрагировании «крупнокускового» растительного сырья (плоды, корни) однократное перераспределение целевых компонентов позволило увеличить выход целевых компонентов в извлечение на 10–40%.

Схема экспериментальной установки для исследования процесса экстрагирования приведена на рис. 3.

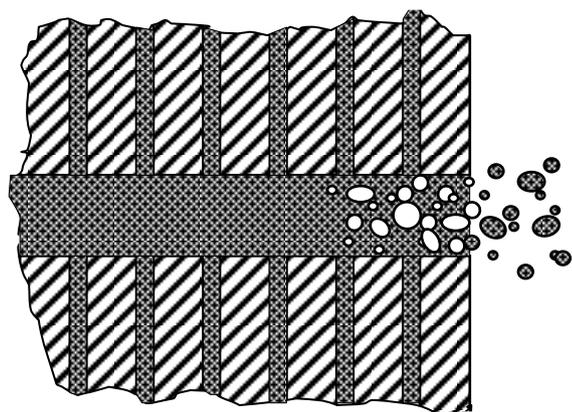


Рис. 1. Вскипание экстрагента в крупных порах при резком однократном снижении давления в аппарате

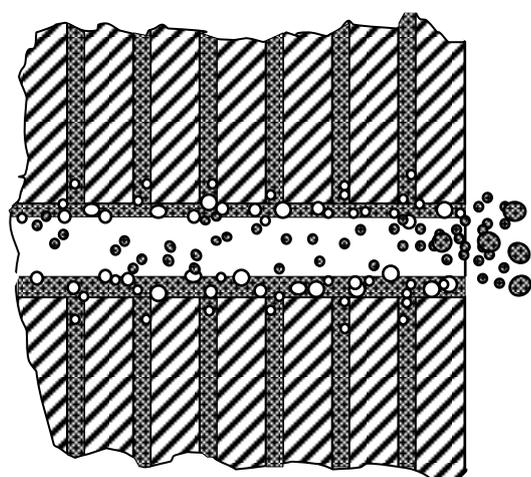


Рис. 2. Вскипание экстрагента в порах при повторных резких снижениях давления в аппарате

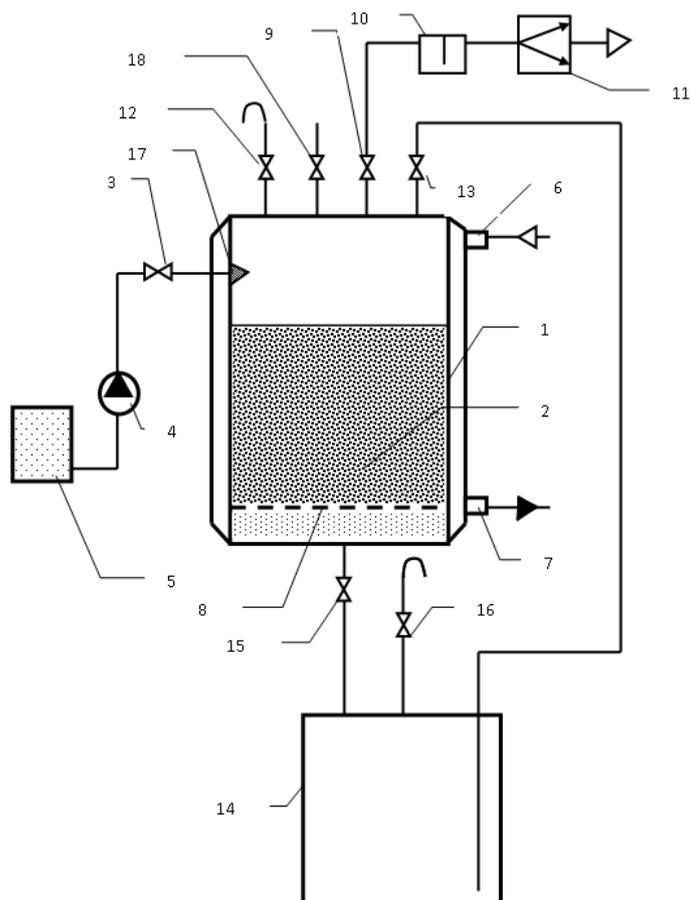


Рис. 3. Схема установки для экстрагирования целевого компонента из пористых частиц:
 1 – экстрактор; 2 – перерабатываемая суспензия;
 3 – вентиль на линии подачи экстрагента или экстракта в паровое пространство аппарата; 4 – насос; 5 – емкость с экстрагентом или экстрактом; 6 и 7 – штуцеры для подачи в рубашку и отвода из нее теплоносителя;
 8 – решетка; 9, 12, 13, 15, 16, 18 – вентили;
 10 – брызгоуловитель; 11 – вакуумный насос;
 14 – сборник экстрагента; 17 – форсунка

Рассмотрим несколько примеров экстрагирования растительного сырья в соответствии с разработанным способом.

Пример 1.

В качестве сырья использовали траву зверобоя [16–19]. Экстрагирование целевых компонентов из травы зверобоя проводилось при температуре 90°C в емкостном аппарате с мешалкой 40% об. водным раствором этилового спирта. В качестве маркеров, характеризующих скорость и полноту выхода целевых компонентов в извлечение, использовались флавоноидные гликозиды, содержание которых (в пересчете на рутин) определяли методом дифференциальной спектрофотометрии по реакции комплексообразования с хлоридом алюминия.

Сырье смешивали с экстрагентом при включенной мешалке (на рисунках не показана), из парового пространства аппарата с помощью вакуумного насоса удаляли не конденсирующийся газ (воздух), затем периодически через гидравлическую форсунку с интервалом 15–45 секунд впрыскивали в паровое пространство аппарата экстрагент или экстракт при температуре 20°C (рис. 4). Интервал между впрыскиваниями жидкости определялся продолжительностью восстановления начального давления в аппарате – продолжительностью испарения экстрагента.

На рис. 5 приведены данные по кинетике экстрагирования флавоноидных соединений. В режиме без впрыскивания жидкости (кривая 1 на рис. 5) максимальный выход в извлечение составлял приблизительно 75% через 180 минут от начала процесса. В режиме с впрыскиванием экстрагента (кривая 2 на рис. 5, режим вакуумного осциллирующего кипения экстрагента) выход составил приблизительно 87% через 90 минут экстрагирования.

Методы описания кинетики экстрагирования в режиме вакуумного осциллирующего кипения экстрагента приведены в монографии [20].

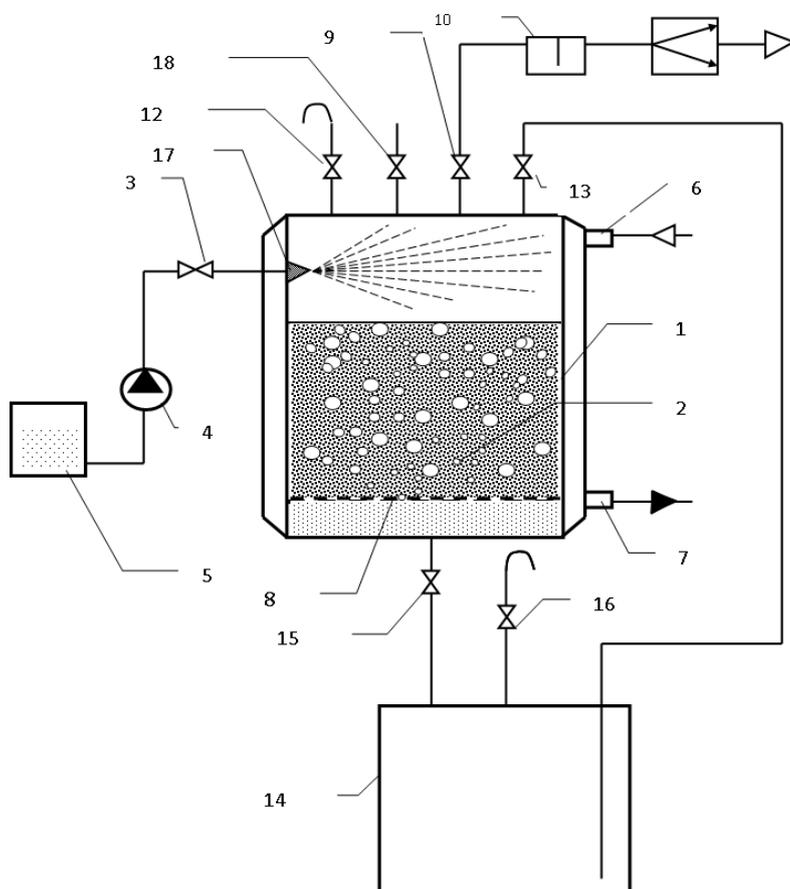


Рис. 4 Экстрагирование в режиме вакуумного осциллирующего кипения экстрагента

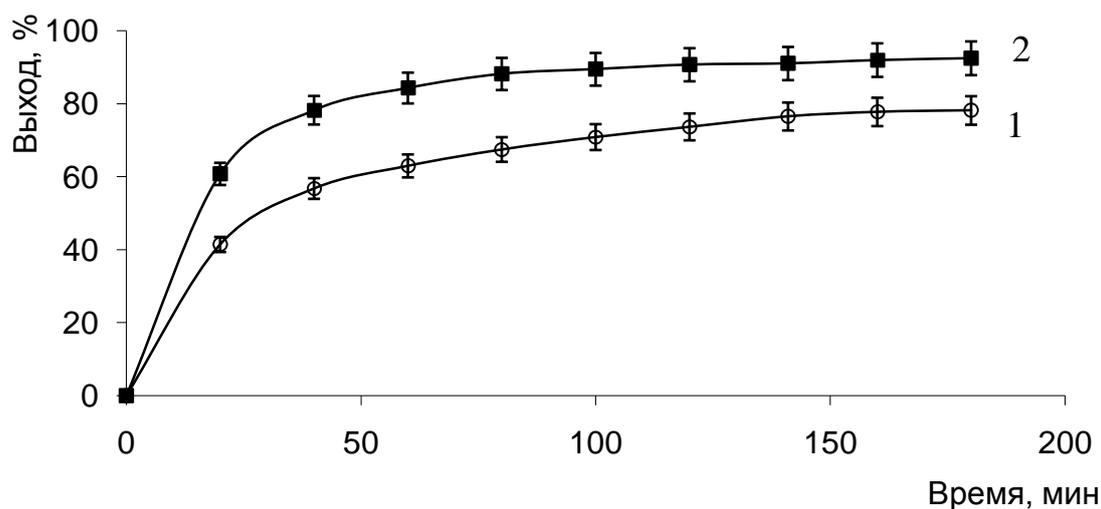


Рис. 5. Кинетика экстрагирования флавоноидных соединений из травы зверобоя в аппарате с мешалкой: 1 – без впрыскивания экстрагента; 2 – с впрыскиванием экстрагента

Пример 2.

В качестве сырья использовали измельченные и не измельченные плоды боярышника [16–19]. Экстрагирование целевых компонентов из плодов боярышника проводили при температуре 50 и 70°C в пульсационном режиме 40% водным раствором этилового спирта. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10, перепад давления 0.31 МПа, частота пульсаций 5 Гц. Пульсации давления в аппарате создавались гидравлическим пульсатором поршневого типа (на рис. 6 не показан) путем подачи в аппарат ниже решетки 8 экстрагента и последующей его откачки. В качестве маркеров, характеризующих скорость и полноту выхода целевых компонентов в извлечение, использовались флавоноидные соединения (в пересчете на рутин).

Сырье смешивали с экстрагентом и экстрагировали до выхода процесса на «регулярный» режим: при температуре 50°C – в течение 40 минут, при температуре 70°C – в течение 30 минут. После этого из экстрактора 1 в сборник 14 (рис. 6) сливали экстрагент, из экстрактора с помощью вакуумного насоса удаляли воздух, сырье выдерживали некоторое время, чтобы давление в аппарате поднялось до давления, близкого к давлению насыщенного пара экстрагента, и через гидравлическую форсунку впрыскивали в паровое пространство аппарата экстрагент или экстракт при температуре 20°C. Последние две операции (подъем давления в аппарате за счет испарения экстрагента и впрыск жидкости) повторяли 3–4 раза. Далее в экстракторе 1 вакуумным насосом 11 создавали разрежение, перекачивали в него экстрагент из сборника 14 и продолжали экстрагирование.

На рис. 7 приведены данные по кинетике экстрагирования флавоноидных соединений из плодов боярышника. Пунктирные линии показывают ход процесса в случае, когда операция дискретного вакуумирования сырья не проводилась. Из рис. 8 видно, что дискретное вакуумирование сырья наибольшее влияние оказывает на выход флавоноидных соединений в извлечение при более высоких температурах проведения процесса. Наибольшее абсолютное увеличение выхода наблюдалось при экстрагировании неизмельченных плодов боярышника: 25% при температуре 50°C (кривая 4) и 21% при температуре 70°C (кривая 3).

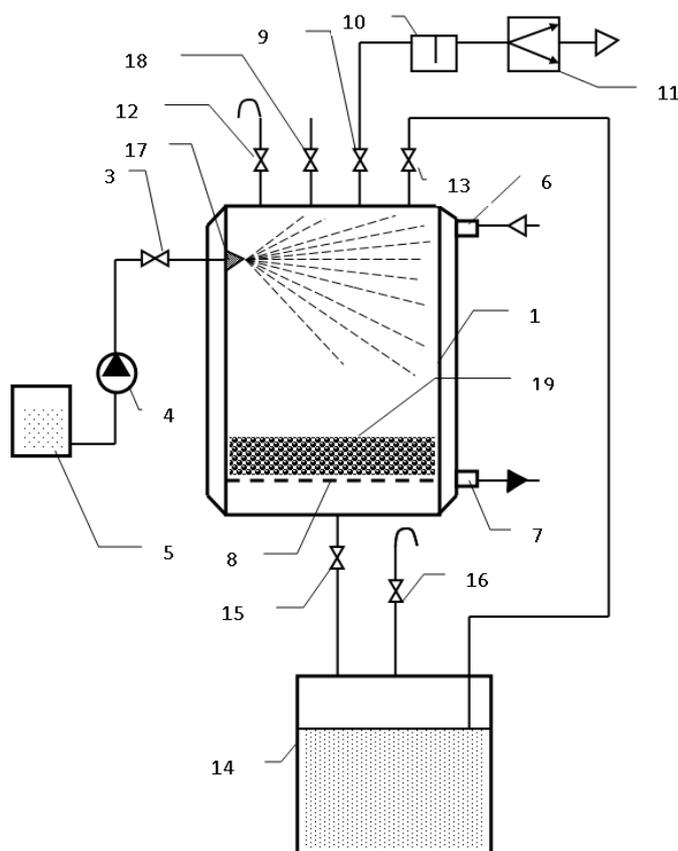


Рис. 6. Перераспределение целевого компонента из глубины пористых частиц к их поверхности

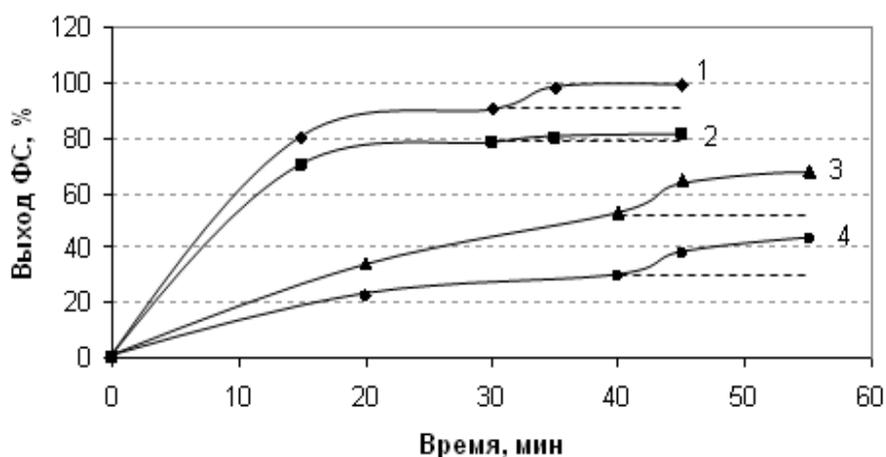


Рис. 7. Зависимости выхода флавоноидных соединений в извлечение из измельченных (кривые 1 и 2) и не измельченных (кривые 3 и 4) плодов боярышника при температуре 70°C (кривые 1 и 3) и 50°C (кривые 2 и 4) под воздействием дискретного понижения давления в экстракторе

Пример 3.

Вплоть до впрыска в паровое пространство аппарата экстрагента или ранее полученного экстракта процесс осуществляли аналогично процессу, описанному в примере 2. После чего в паровое пространство экстрактора подавали насыщенный пар экстрагента или одного из его компонентов (воды или этилового спирта) и поднимали давление в аппарате до 0.12-0.2 МПа. Далее процесс осуществляли аналогично процессу, описанному в примере 2.

Исследования показали, что прирост выхода флавоноидных соединений в извлечение после дискретного вакуумирования сырья увеличивается с ростом давления в аппарате перед врыском в него жидкости. Наибольшее абсолютное увеличение выхода наблюдалось при экстрагировании неизмельченных плодов боярышника на 30–40 %.

Литература

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость). Л.: Химия, 1974. 256 с.
2. Лысянский В.М. Способ выщелачивания свекловичной стружки и экстракции других материалов: а.с. СССР № 97418. 1953. БИ № 3. С. 1.
3. Лысянский В.М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. М.: Пищевая промышленность, 1973. 224 с.
4. Лысянский В.М., Гребенюк С.М. Экстрагирование в пищевой промышленности. М.: Агропромиздат, 1987. 187 с.
5. Василик Н.М., Лысянский В.М. Кинетика экстракции при получении спиртовых настоев // Ферментная и спиртовая промышленность. 1974. № 2. С. 11-13.
6. Василик Н.М., Лысянский В.М. Интенсификация процесса экстракции и совершенствование оборудования для получения настоев. М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1982. Вып. 8. 20 с.
7. Alan S., Goldfarb A., Gregory A. Technical aspects of site remediation: Soil vapor vacuum extraction. *Waste Management*. 1994. V. 14, no. 2, pp. 153-159.
8. Dikhaut G. Extraction under Vacuum. Mitteilung. GDCh. *Fachgruppe Lebensmittel. gerict. Chem.* 1967. Bd. 21. pp. 194-195.
9. Halmemies S., Gröndahl S., Arffman M., Nenonen K. and Tuhkanen T. Vacuum extraction based response equipment for recovery of fresh fuel spills from soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, V. 97, no. 1–3, pp. 127-143.
10. Иванов Е.В., Швырев М.В., Артемова М.А., Минина С.А. Экстрагирование в вакуум-осциллирующем режиме кипения // Хим.-фарм. журнал. 2006. Т. 40, № 6. С. 39-43.
11. Иванов Е.В., Бабенко Ю.И., Мошинский А.И., Абиев Р.Ш. Растворение и экстрагирование в системе твердое тело-жидкость // Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 2. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. С. 442-523.
12. Абрамов А.Я., Голицын В.П., Молокеев В.А. и др. Способ экстрагирования материалов: пат. № 2163827 Российская Федерация, 2001.
13. Голицын В.П. Математическая модель экстракции из пористых материалов с использованием вакуум импульсной технологии // Труды Алтайского гос. техн. университета им. И.И. Ползунова. Вып.4. Барнаул: Алт. ГТУ, 1995. С. 201-208.
14. Голицын В.П., Турецкова В.Ф., Колбин Г.Л. и др. Исследования по получению сухого водорастворимого экстракта плодов шиповника способом импульсно-вакуумной технологии // Труды Алтайского гос. техн. университета им. И.И. Ползунова. Вып.4. Барнаул: Алт. ГТУ, 1995. С. 226-228.
15. Голицын В.П., Стенникова М.Ф., Бочкарев Е.Ю. и др. Интенсификация экстракции низкомолекулярных соединений поликапроамидной крошки // Труды Алтайского гос. техн. университета им. И.И. Ползунова. Вып.4. Барнаул: Алт. ГТУ, 1995. С. 239-244.
16. ГОСТ 24027.0-80. Сырье лекарственное растительное. Правила приемки и методы отборки проб.
17. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11-е изд., доп. М.: Медицина, 1989. 400 с.
18. Курочкин Е.И. Лекарственные растения. 6-е изд., испр. и доп. Самара: АВС, 2001. 560 с.
19. Лекарственные растения Государственной Фармакопеи / под ред. И.А. Самылиной, В.А. Северцева. М.: АНМИ, 1999. 488 с.
20. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Экстрагирование. Теория и практические приложения. СПб.: НПО «Профессионал», 2009. 334 с.

References

1. Aksel'rud G.A., Lysyanskii V.M. *Ekstragirovanie (sistema tverdoe telo – zhidkost')*. L., Khimiya, 1974. 256 p.
2. Lysyanskii V.M. *Sposob vyshchelachivaniya sveklovichnoi struzhki i ekstraktitsii drugikh materialov*. A.s. SSSR № 97418, 1953.
3. Lysyanskii V.M. *Protsess ekstraktitsii sakhara iz svekly. Teoriya i raschet*. M.: Pishchevaya promyshlennost', 1973. – 224 p.
4. Lysyanskii V.M., Grebenyuk S.M. *Ekstragirovanie v pishchevoi promyshlennosti*. M.: Agropromizdat, 1987. 187 p.

5. Vasilik N.M., Lysyanskii V.M. Kinetika ekstraktsii pri poluchenii spirtovykh nastoev. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*. 1974, №2. pp. 11-13.
6. Vasilik N.M., Lysyanskii V.M. *Intensifikatsiya protsessa ekstraktsii i sovershenstvovanie oborudovaniya dlya polucheniya nastoev*. M.: TsNIITEI pishcheprom, 1982. Vyp. 8. 20 p.
7. Alan S., Goldfarb A., Gregory A. Technical aspects of site remediation: Soil vapor vacuum extraction. *Waste Management*. 1994. V. 14, no. 2. P. 153-159.
8. Dikhaut G. Extraction under Vacuum. Mitteilung. GDCH. *Fachgruppe Lebensmittel. gerict. Chem.* 1967. Bd. 21. pp. 194-195.
9. Halmemies S., Gröndahl S., Arffman M., Nenonen K. and Tuhkanen T. Vacuum extraction based response equipment for recovery of fresh fuel spills from soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2003. V. 97, no. 1-3. pp. 127-143.
10. Ivanov E.V., Shvyrev M.V., Artemova M.A., Minina S.A. Ekstragirovanie v vakuum-ostsilliruyushchem rezhime kipeniya. *Khim.-farm. zhurnal*. 2006. V. 40, no. 6, pp. 39-43.
11. Ivanov E.V., Babenko Yu.I., Moshinskii A.I., Abiev R.Sh. Rastvorenie i ekstragirovanie v sisteme tverdoe telo-zhidkost' . *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Protsesty i apparaty khimicheskoi tekhnologii*. V. 2. SPb.: NPO «Professional», 2006, pp. 442-523.
12. Abramov A.Ya., Golitsyn V.P., Molokeev V.A. i dr. *Sposob ekstragirovaniya materialov*. Patent RF № 2163827, 2001.
13. Golitsyn V.P. Matematicheskaya model' ekstraktsii iz poristykh materialov s ispol'zovaniem vakuum impul'snoi tekhnologii. *Trudy Altaiskogo gos. tekhn. universiteta im. I.I. Polzunova*. Vyp.4. Barnaul: Alt. GTU, 1995, pp. 201-208.
14. Golitsyn V.P., Turetskova V.F., Kolbin G.L. i dr. Issledovaniya po polucheniyu sukhogo vodorastvorimogo ekstrakta plodov shipovnika sposobom impul'sno-vakuumnoi tekhnologii. *Trudy Altaiskogo gos. tekhn. universiteta im. I.I. Polzunova*. Vyp.4. Barnaul: Alt. GTU, 1995, pp. 226-228.
15. Golitsyn V.P., Stennikova M.F., Bochkarev E.Yu. i dr. Intensifikatsiya ekstraktsii nizkomolekulyarnykh soedinenii polikapromidnoi kroshki. *Trudy Altaiskogo gos. tekhn. universiteta im. I.I. Polzunova*. Vyp.4. Barnaul: Alt. GTU, 1995, pp. 239-244.
16. GOST 24027.0-80. Syr'e lekarstvennoe rastitel'noe. Pravila priemki i metody otborki prob.
17. Gosudarstvennaya farmakopeya SSSR. Vyp. 2. Obshchie metody analiza. Lekarstvennoe rastitel'noe syr'e. 11-e izd., dop. M., Meditsina, 1989. 400 p.
18. Kurochkin E.I. Lekarstvennye rasteniya. 6-e izd., ispr. i dop. Samara: AVS, 2001, 560 p.
19. Lekarstvennye rasteniya Gosudarstvennoi Farmakopei / pod red. I.A. Samylinoi, V.A. Severtseva. M., ANMI, 1999. 488 p.
20. Babenko Yu.I., Ivanov E.V. Ekstragirovanie. Teoriya i prakticheskie prilozheniya. SPb.: NPO «Professional», 2009. 334 p.