

Г. Г. СМЕРНОВ, Ю. Л. ОЗОЛИНЬШ, О. Н. САМУСЕНКОВА
Рижский технический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ — ОБЪЕКТОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТОВ**

Важное место в получении лекарственных препаратов из продуктов растительного и животного происхождения занимают процессы экстрагирования. В то же время необходимо отметить, что используемая в настоящее время в отечественной промышленности технология экстрагирования и экстракционная аппаратура не отвечают современным требованиям. При получении многих экстрактов лекарственного и пищевого назначения используется периодический процесс экстракции настаиванием в емкостях [1, 2], продолжительность которого в отдельных случаях достигает нескольких суток. Значительное сокращение продолжительности процесса, при достаточно полном извлечении целевых продуктов, достигается применением различных методов интенсификации процесса, таких как варьирование дисперсности исходного сырья, температуры экстрагента, проведение процесса в вакууме или при избыточном давлении, наложение механических колебаний и других [2]. Эффективность применения того или иного метода во многом зависит от физико-химических, структурных и механических свойств материалов — объектов экстракции.

В этой связи основной целью настоящей работы явилось определение структурно-механических свойств ряда конкретных материалов, выяснение их влияния на отдельные стадии процесса экстрагирования, разработка методов интенсификации экстрагирования.

Методика работы

Исследование структурно-механических характеристик включало определение ряда интегральных параметров дисперсных материалов — объектов экстрагирования: усреднен-

ного значения объемно-поверхностного диаметра частиц (эффективный диаметр d_z), пикнометрической плотности, насыпной плотности, влажности и пористости. Определение перечисленных величин проводилось по методикам, подробно описанным в [3, 4].

Определение удельного объема пор частиц дисперсных материалов с достаточной точностью представляет весьма сложную задачу. При определении удельного объема пор v_s пикнометрическим методом основную трудность составляет удаление пикнометрической жидкости из межзернового порового пространства слоя исследуемого материала. В [4, 5] разработан и используется метод определения усредненного значения удельного объема эффективных пор или объема открытого порового пространства дисперсного пористого материала, в котором удаление избытка пикнометрической жидкости из межзернового пространства осуществляется путем прокачки воздуха через слой материала с одновременной регистрацией перепада давления в слое. Удаление избытка жидкости определяется моментом достижения равновесных значений перепада давления. Однако и в этом случае часть пикнометрической жидкости распределяется за счет смачивания по наружной поверхности дисперсного материала.

Авторами [6] предложен метод определения плотности пористых материалов, с использованием в качестве пикнометрической среды мелкодисперсного порошка (бронзы, железа, окиси алюминия).

Найденную этим методом плотность можно условно обозначить как кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$. Расчет кажущейся плотности производится по формуле

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1 - m_n}{V_n - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{н.у.}}}}$$

где $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность пористого материала, кг/м³; m_n — масса пустого пикнометра, кг; V_n — объем пикнометра, м³; m_1 — масса пикнометра с навеской пористого материала, кг; m_2 — масса пикнометра с навеской материала, заполненного пикнометрическим порошком до метки с постоянной степенью уплотнения, кг; $\rho_{\text{н.у.}}$ — насыпная плотность пикнометрического порошка после уплотнения, кг/м³.

С достаточной точностью можно принять, что удельный

объем пор v_s представляет собой разность между удельным объемом пористого материала, найденным через кажущуюся плотность, и удельным объемом, найденным через пикнометрическую плотность. Следовательно, удельный объем пор находится расчетным путем по формуле:

$$v_s = \frac{1}{\rho_{\text{каж.}}} - \frac{1}{\rho_{\text{пик.}}},$$

где v_s — удельный объем пор частиц дисперсного пористого материала, м³/кг; $\rho_{\text{каж.}}$ — кажущаяся плотность пористого материала, кг/м³; $\rho_{\text{пик.}}$ — пикнометрическая плотность пористого материала, кг/м³.

В качестве пикнометрического порошка была использована окись алюминия (Al₂O₃) со следующими характеристиками:

средний диаметр частиц \bar{d} (мкм) — 4,6;

плотность ρ (кг/м³) — 3420,0;

насыпная плотность после уплотнения $\rho_{\text{н.у.}}$ (кг/м³) 1198,7.

В качестве параметра для сравнения пористости отдельных дисперсных материалов, объектов экстрагирования использовали объемную пористость частиц, рассчитываемую по формуле:

$$m = \frac{v_s}{\frac{1}{\rho_{\text{пик}}} + v_s},$$

где m — объемная пористость частиц, м³/м³; v_s — удельная пористость частиц, определенная сорбционным методом по н-гептану [4] или с использованием значения $\rho_{\text{каж.}}$, м³/кг; $\rho_{\text{пик}}$ — пикнометрическая плотность частиц, кг/м³.

Кроме определения интегральных характеристик материалов исследовалась кинетика капиллярной пропитки и степень извлечения веществ для объектов экстрагирования.

Кинетика капиллярной пропитки исследовалась с использованием специального термо-вакуумного стенда [7]. Объектом исследования явилась трава крестовника различного дисперсного состава. Продолжительность опыта составляла 30 минут, через определенное время определяется удельный объем сорбированной жидкости по методике [5].

Степень извлечения вещества оценивалась коэффициентом вымывания, рассчитываемом по следующей формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где K — коэффициент вымывания, %; m_1 — масса сухого вещества материала до экстрагирования, кг; m_2 — масса сухого вещества материала после экстрагирования, кг.

Экстрагирование производилось 40%-м водным раствором этилового спирта методом настаивания в интервале времени от 30 минут до 30 суток. Исследовались семена болгарского перца, трава крестовника, корни элеутерококка, валерианы и горьцист.

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты определения интегральных характеристик ряда материалов, объектов экстрагирования приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что интегральные характеристики исследуемых материалов меняются в широких пределах. Это, безусловно, должно влиять на процесс экстрагирования конкретного объекта. Так как аналогичные характеристики материалов в литературе зачастую отсутствуют, полученные данные имеют важное практическое значение для правильного выбора технологических параметров экстрагирования, а также для расчета и подбора оборудования.

На процесс экстрагирования существенное влияние оказывает первая его стадия — капиллярная пропитка материала экстрагентами. В обычных условиях полной пропитке материала экстрагентом препятствует воздух, заключенный в порах материала, и достижение равновесных значений степени пропитки лимитируется процессами диффузии воздуха из капиллярной системы материала. Существует ряд методов интенсификации капиллярной пропитки, такие как перемешивание материала, предварительная откачка воздуха из порового пространства, повышение температуры экстрагента. Перечисленные методы позволяют сократить продолжительность процесса, а также повысить степень заполнения капиллярной системы материала экстрагентом. В то же время необходимо

Интегральные характеристики материалов

Наименование образца	Эф. диаметр частиц, d_z , см	Пикн. плотн. частиц, ρ_n , г/см ³	Насыпная плотн., $\rho_{нас}$, г/см ³	Кажущ.**, плотн., $\rho_{каж}$, г/см ³	Влаж-ность матер., W , %	Сорбцион-ная емк. по н-гептану, V , см ³ /г	Уд. объ-ем. пор., v_s , см ³ /г	Пористость частиц, объ-емная, m , м ³ /м ³
Куколка шелко-пряда	0,0272	1,0953	0,5835	—	7,3	0,3986	—	0,3039
Коконная оболочка	0,1365	0,8255	0,1412	—	6,8	0,8904	—	0,4236
Трава крестовника	0,02231	1,3677	0,3010	—	3,2	0,5302	—	0,4203
Семена болгарского перца	0,2065	1,4567	0,4104	—	6,5	0,3411	—	0,3319
Корень элеуте-рококка	0,02224	1,3711	0,3277	—	8,4	0,2652	—	0,2667
Корень элеуте-рококка		1,4484*)	0,1522	0,7200	8,1	—	0,6985	0,5029
Корень валери-аны		1,5186*)	0,2970	0,8578	8,6	—	0,5073	0,4351
Прополис		1,1529*)	0,4345	1,0179	—	—	0,1150	0,11706

*) определение проводилось в дистиллированной воде

**) в качестве пикнометрической среды использовали Al_2O_3

отметить, что эффективность применения отдельных методов для различных материалов неоднозначна.

В этой связи с целью получения количественных характеристик продолжительности и степени пропитки, в зависимости от влияния внешних факторов и физико-механических характеристик дисперсной фазы, изучалась кинетика пропитки травы крестовника *n*-гептаном.

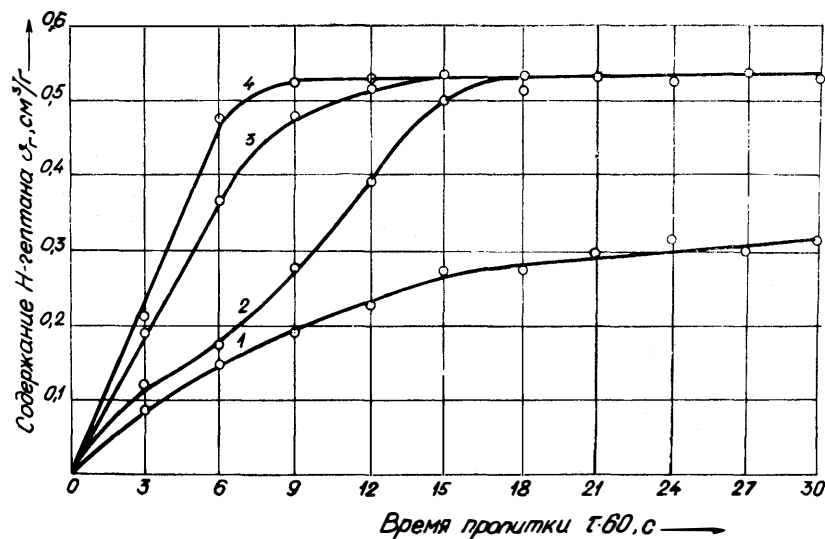


Рис. 1. Кинетика пропитки крестовника *n*-гептаном в зависимости от воздействия внешних факторов. Условия пропитки:

1 — $P=101300$ Па, $T=293$ К, $n=0$; 2 — $P=10100$ Па, $T=293$ К, $n=0$;
 3 — $P=10100$ Па, $T=293$ К, $n=25$ с⁻¹; 4 — $P=10100$ Па, $T=313$ К, $n=25$ с⁻¹.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические зависимости пропитки травы крестовника при различных условиях действия внешних факторов: остаточного давления (P), температуры экстрагента (T) и числа оборотов мешалки (n). Как видно, полученные зависимости представляют собой кривые с насыщением, что является характерным для сорбционных кривых. Влияние внешних факторов приводит, в основном, к сокращению времени достижения равновесных величин степени пропитки, характер зависимостей при этом не меняется. Наибольший эффект достигается при предваритель-

ной откачке воздуха до остаточного давления 10 100 Па с использованием подогретого экстрагента и перемешиванием экстрагируемого материала (рис. 1, кривая 4).

Определенное влияние на кинетику пропитки должны оказывать физико-механические свойства дисперсного материала;

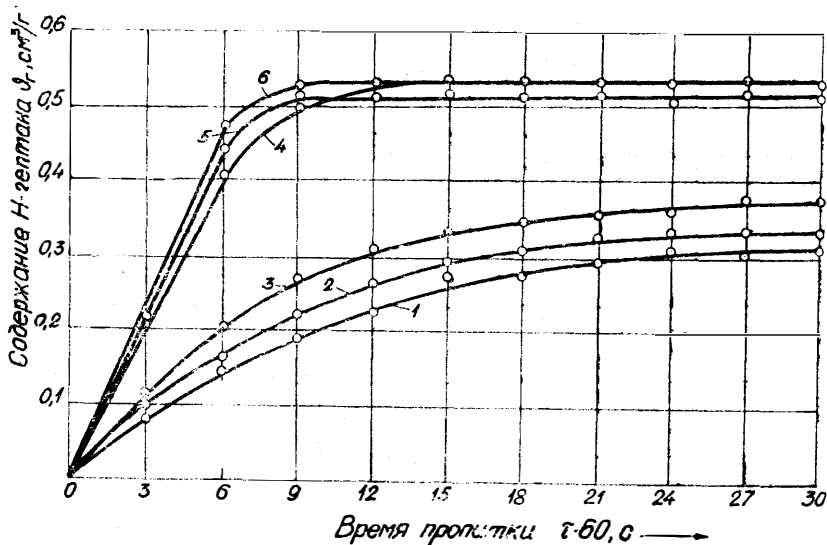


Рис. 2. Кинетика пропитки крестовника н-гептаном при атмосферном давлении, комнатной температуре, без перемешивания (1, 2, 3) и с предварительной откачкой воздуха до $P=10100$ Па, при $T=313$ К с механическим перемешиванием (4, 5, 6) для разного размера фракции по эквивалентному диаметру:

1, 6 — $0,034 \cdot 10^{-2}$ м; 2, 5 — $0,122 \cdot 10^{-2}$ м; 3, 4 — $0,206 \cdot 10^{-2}$ м.

было изучено влияние степени измельчения травы крестовника. Степень измельчения оценивали для отдельных фракций по эквивалентному диаметру d_z в пределах от $0,023 \cdot 10^{-2}$ до $0,206 \cdot 10^{-2}$ м (рис. 2). Как видно, некоторое изменение в кинетике пропитки наблюдается при проведении эксперимента в нормальных условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении. При наложении факторов, интенсифицирующих процесс пропитки (предварительный отсос воздуха, повышенная температура экстракции, перемешивание материала), степень измельчения материала практически не

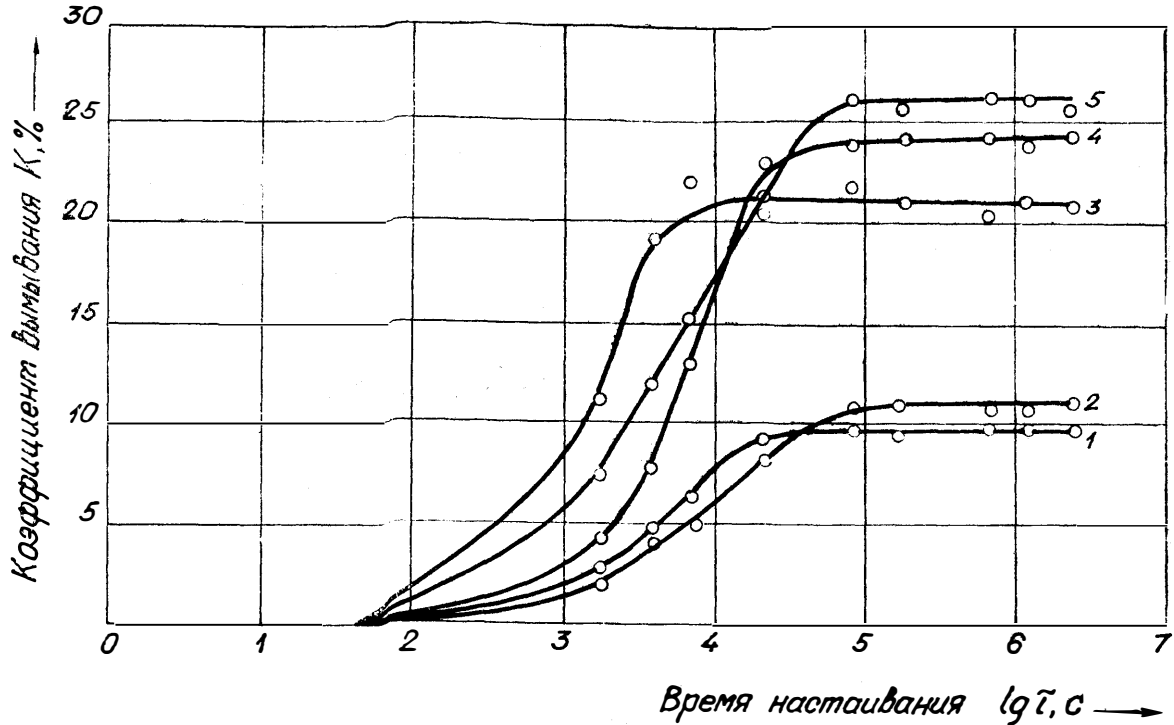


Рис. 3. Кинетические зависимости экстрагирования растительных материалов:
 1 — элеутерококк; 2 — семена перца; 3 — валериана; 4 — крестовник; 5 — горичвет.

влияет на его кинетику. Со снижением эквивалентного диаметра частиц наблюдается лишь некоторое увеличение скорости пропитки.

На рис. 3 представлена кинетика изменения значений коэффициентов вымывания сухого вещества (K) для некоторых материалов растительного происхождения. Используя кинетику изменений значения K , можно определить следующие величины: коэффициент вымывания, достигаемый по завершению стадии пропитки — K_1 (первая точка на кривой), максимально достигаемый в данных условиях коэффициент вымывания — K_p (равновесный коэффициент) и время достижения равновесия — τ (табл. 2). Как видно из приведенных данных, растительные материалы как объекты экстрагирования сильно различаются по свойствам.

Так, время достижения диффузионного равновесия для валерианы и крестовника отличается более чем в 20 раз. Соотношения величин K_1/K_p находятся в прямой взаимосвязи с временем достижения равновесия. С увеличением величины K_1/K_p время для достижения диффузионного равновесия уменьшается. Следовательно, и общее время экстрагирования снижается.

Таблица 2

Характеристики кинетики экстрагирования материалов водно-спиртовым раствором

Материал	K_1 , %	K_p , %	K_1/K_p	τ , час
Элеутерококк	2,8	9,5	0,29	24
Семена болгарского перца	2,2	10,5	0,21	36
Валериана	11,0	21,0	0,52	2
Крестовник	4,0	24,0	0,17	48
Горицвет	7,2	26,0	0,28	24

Исследования кинетики пропитки показали, что стадия пропитки может быть значительно интенсифицирована путем изменения внешних условий процесса. В то же время необходимо отметить, что использование всего комплекса воздействия внешних факторов в экстракционном аппарате технически трудно осуществить. В связи с этим капиллярную пропитку

экстрагируемого материала целесообразно проводить вне экстракционного аппарата в специальном узле подготовки экстрагируемого материала.

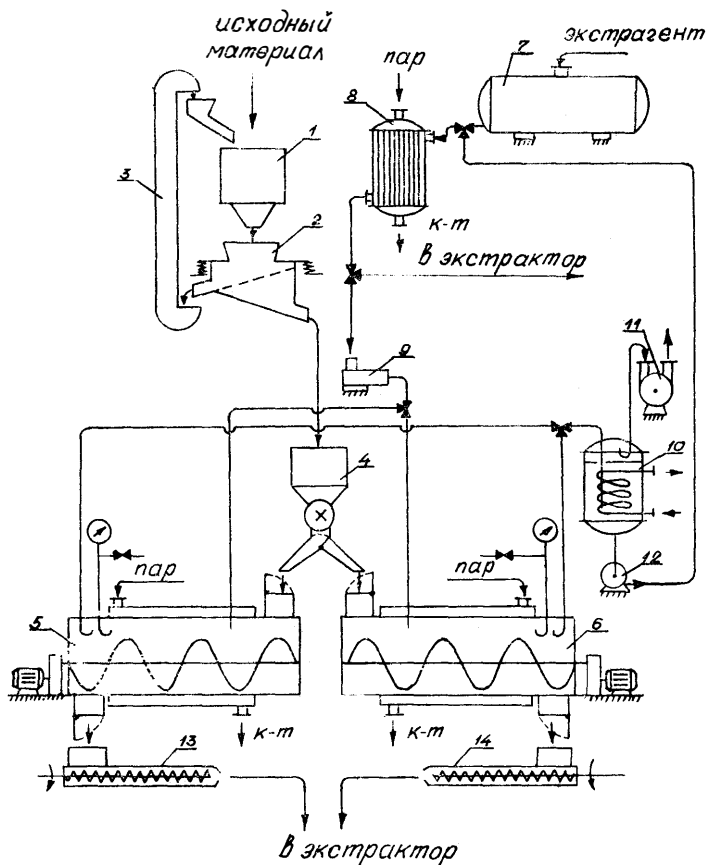


Рис. 4. Технологическая схема узла пропитки экстрагируемого материала (обозначения смотри в тексте).

На рис. 4 представлен вариант технологической схемы узла подготовки экстрагируемого материала для проведения капиллярной пропитки при пониженном давлении, повышен-

ной температуре материала и экстрагента, а также механическом перемешивании компонентов.

Исходный сухой материал, подлежащий экстрагированию, подается в дробилку 1, измельчается и поступает в сепаратор 2, где происходит его разделение на фракции. Неизмельченный до необходимого размера частиц материал при помощи нории 3 возвращается в дробилку, а кондиционная фракция поступает в бункер дозатора 4, которым при помощи распределителя подается поочередно в вакуум-смесители периодического действия 5 и 6.

Жидкий экстрагент из емкости 7 поступает в теплообменник 8 и нагревается до необходимой температуры. Нагретый экстрагент распределяется на два потока. Один поток направляется в экстракционный аппарат, другой при помощи насоса-дозатора 9 направляется поочередно в вакуум-смесители 5 и 6.

Смесители работают следующим образом. После загрузки материала смеситель герметизируется и производится откачка воздуха до требуемого остаточного давления при помощи водокольцевого вакуум-насоса 11. Затем в смеситель подается жидкий экстрагент и компоненты перемешиваются. Далее следует разгерметизация смесителя и выгрузка пропитанного материала.

Этот цикл операций производится поочередно в каждом смесителе для обеспечения непрерывной подачи пропитанного материала в экстракционный аппарат. Подача пропитанного материала вместе с экстрагентом (в виде пульпы) в экстракционный аппарат осуществляется транспортерами 13 и 14.

Для проведения процесса пропитки при повышенной температуре смесители 5 и 6 должны быть оборудованы паровой рубашкой. В случае применения экстрагентов органического происхождения (практически всех, кроме воды) в вакуумной линии должны быть предусмотрены конденсатор 10 для улавливания и конденсации паров экстрагента и насос 12 для направления конденсата в линию подачи экстрагента.

В случае использования легкокипящих экстрагентов температура процесса задается с учетом понижения температуры кипения экстрагента при остаточном давлении воздуха в смесителе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело—жидкость). — Л.: Химия, 1974. — 256 с.
2. Лысянский В. М., Гребнюк С. М. Экстрагирование в пищевой промышленности. — М.: Агропромиздат, 1987. — 188 с.
3. Смирнов Г. Г., Петрухина О. Н., Виестур У. Э. Сорбционно-структурные характеристики исходных и конечных продуктов в процессах получения структурированных микробиологических концентратов // Массообмен в химической технологии. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1986. — С. 64—76.
4. Смирнов Г. Г., Петрухина О. Н., Мандрыка Е. А. Методика исследования структурно-механических характеристик дисперсных материалов и оценки прогнозирования технологических свойств продуктов микробиологического синтеза // Массообмен в химической технологии. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1988. — С. 25—36.
5. А. с. 1296908 СССР, МКИ G 01 N 15/08. Способ определения пористости частиц дисперсных носителей кормовых концентратов.
6. Buczek B., Geldart D. Determination of the density of porous particles using very fine dense powders // Powder Technology. — 1986. — Vol. 45. — P. 173—176.
7. Смирнов Г. Г., Петрухина О. Н., Мандрыка Е. А. Интенсификация капиллярной пропитки дисперсных материалов при получении кормовых и лекарственных препаратов // Массообмен в химической технологии. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1988. — С. 37—42.