ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 615.012.014

БОДНАР ПЕТРО МИКОЛАЙОВИЧ

ЕКСТРАГУВАННЯ ТА ФІЛЬТРАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЕКСТРАКТІВ ЛІКАРСЬКОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

05.17.08 - процеси і апарати хімічної технології

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1994

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної інженерії та промислової екології Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор Семенишин Є.М.

Науковий консультант - кандидат технічних наук, доцент Троцький В.І.

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор Малежик І.Ф.

- кандидат технічних наук, с.н.с. Бролінський Г.І

Провідна установа - а/т "Галичфарм", м.Львів

Захист відбудеться 24 06 1994 р. о 15^{00} на засіданні спеціалізованної ради Д 068.36.03 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290046, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, корп. 8, ауд. 339.

З дисертацією можна познайомитись в бібліотеці Державного Університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська 1.

Автореферат розіслано "20 05 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради Д 068.36.03
доктор хімічних наук, професор В.М.Жизневський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В сучасній хіміко-фармацевтичній промисловості широко розповсюджені виробництва лікарських препаратів з рослинної сировини. Кожний третій лікарський препарат, що використовується в арсеналі сучасної медицини,- продукт рослинного походження. Основними процесами при виробництві таких ліків є екстракція цільових компонентів з рослинної сировини та подальше їх розділення, очистка і наступне виготовлення лікарських препаратів.

Характерною особливістю таких процесів є їх велика тривалість, що досягає кількох годин, а то і діб. Другою характерною особливістю є низький технологічний рівень їх оформлення. На більшості підприємств хіміко-фармацевтичної промисловості процеси екстрагування з рослинної лікарської сировини ведуться в періодично діючих апаратах шляхом багатоступеневого протитечійного настоювання (перколяції), а то і простого настоювання (мацерації). Третьою особливістю даних процесів є низька ступінь переробки вихідної сировини, яка становить 20-25% від вихідної маси. Тому часто при виробництві фітохімічних препаратів у відходи потрапляє значна кількість біологічно активних речовин.

Всі перечислені проблеми викликають необхідність проведення теоретичних та експериментальних досліджень процесів екстрагування з лікарської рослинної сировини з метою їх інтенсифікації, переходу з періодичного на безперервний процес, зменшення частки ручної праці, апаратурного вдосконалення, підвищення ступені вилуговування цільових компонентів та комплексної переробки вихідної сировини. Тому одержання необхідних даних для більш ефективного вилучення цільових продуктів з лікарських рослин є актуальною проблемою.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної інженерії та промислової екології Державного університету "Львівська політехніка" з проблем "Розробка безвідходних технологій хімічних виробництв" і виконана у відповідності з науково-технічною програмою Міністерства освіти України (N держ. реєстрації 01860053909).

Мета роботи. Вивчення кінетики процесів екстрагування та фільтрації при отриманні екстрактів лікарської рослинної сировини, встановлення оптимальних параметрів процесу і розробка ефективної технології переробки.

Наукова новизна. Встановлено кінетичні закономірності вилуговування цільових компонентів з лікарської рослинної сировини та фільтрування суспензій їх екстрактів, визначенно кінетичні константи, необхідні для розрахунку екстракційної і фільтраційної апаратури, встановлено умови найбільш ефективного вилуговування цільових компонентів та наступного розділення фаз у залежності від ступеню подрібнення. Розроблено математичні моделі, що дозволяють прогнозувати процес вилуговування цільових компонентів в апаратах ідеального перемішування та ідеального витіснення з полідисперсної суміші подрібненої рослинної сировини.

Практична цінність роботи полягає у вдосконаленні і розробці технологічної схеми стадії вилуговування полісахаридів з подрібненої трави алтею лікарського у виробництві препарату мукалтин на а/т "Галичфарм". Виробництво даного препарату є багатотонажним для хіміко - фармацевтичної промисловості. Потужність одного цеху по переробці трави становить близько 1.5 тони сухої трави на добу.

На основі експериментальних досліджень кінетики фільтрування здійснено вибір апарату та фільтрувальної перегородки для розділення суспензії екстакту трави алтею і визначені оптимальні умови його роботи.

Апробація роботи. Матеріали дисертації обговорювались на Міжнародній конференції по рідинній екстракції органічних речовин ISECOS-92, м. Воронеж (Росія), 1992р., на Всесоюзній науково-технічній конференції "Інтенсивні та безвідходні технології і обладнання", м. Волгоград, 1991р., VIII Республіканській конференції "Підвищення ефективності і вдосконалення процесів і апаратів хімічних виробництв", м. Дніпропетровськ, 1991р., науково-технічних конференціях університету.

Публікації. За результатами роботи опубліковано 6 друкованих праць в різних виданнях України та Росії.

Автор захищає:

- математичні моделі процесу екстрагування з рослинної лікарської сировини різної морфологічної структури;
- методику визначення кінетичних констант процесу екстрагування;
- математичну модель процесу екстрагування з полідисперсної суміші подрібненої рослинної сировини;
- технологічну схему переробки подрібненої трави алтею при виробництві лікарського препарату мукалтин.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу та чотирьох розділів, основних висновків, списку використаної літератури і додатків. Матеріали викладені на 114 сторінках машинописного тексту, містять 43 рисунки та 6 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтовано доцільність та актуальність проблеми, викладена мета роботи, її значимість для науки та техніки, суть виконаних досліджень.

В першому розділі дисертації викладено огляд літератури з проблем екстрагування цільових компонентів із рослинної лікарської сировини, вивчення кінетичних закономірностей процесів екстрагування та фільтрації при отриманні лікарських препаратів. Розглянуто сучасний стан екстракційної та фільтраційної техніки і зроблено висновки про її використання при отриманні лікарських препаратів , сформульовано ціль та завдання дослідження.

В другому розділі викладені результати експериментальних досліджень з вивчення процесу екстрагування з об'єктів різної будови (трави материнки, насіння моркви дикої, трави алтею). На рис.1 зображені результати дослідження кінетики екстрагування з листя трави материнки, які визначались нами як об'єкт пластинчатої форми, а на рис. 2 - з насіння моркви дикої, частинки якої мають форму, наближену до форми кулі. Показано, що для рослинної сировини даного типу процес екстрагування проходить по внутрішньодифузійному механізму. На основі припущення, що основним опором проникненню речовини в цьому випадку є зовнішня клітинна оболонка товщиною δ , розроблені математичні моделі, які узагальнюють процес екстрагування рівняннями:

$$1 - \frac{C_1}{C_к} = e^{-\frac{K \cdot t}{b}\left(\frac{C_п}{C_к - C_п}\right)} \text{ - для сировини пластинчатої форми} \quad (1)$$

$$1 - \frac{C_1}{C_к} = e^{-\frac{3K \cdot t}{R}\left(\frac{C_п}{C_к - C_п}\right)} \text{ - для сировини з частинками у формі кулі,} \quad (2)$$

де **K** - Кінетичний коефіцієнт, що характеризує інтенсивність масопереносу речовини через клітинну оболонку товщиною δ;

C_1, C_k і $C_п$- біжуча , кінцева і початкова концентрація цільових компонентів, відповідно;

R і **b** - характерний розмір частинок в яких відбувається екстракція; **t** - час.

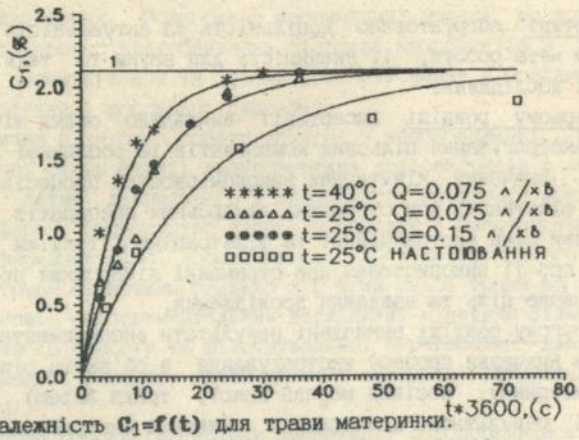
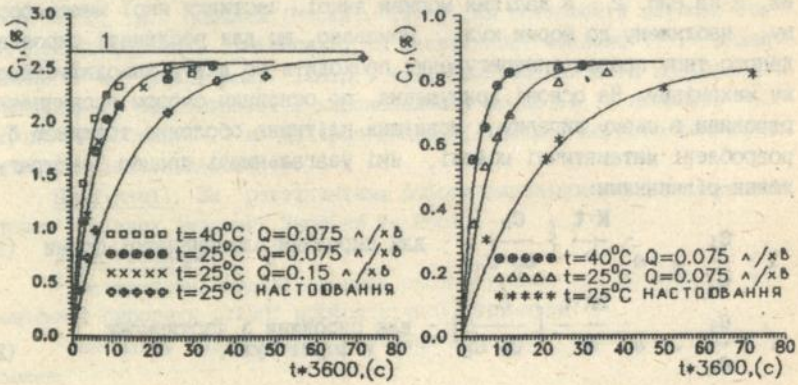


Рис.1. Залежність $C_1=f(t)$ для трави материнки.
1- лінія максимально можливих концентрацій.



а) подрібнені верна; б) неподрібнені верна

Рис.2. Залежність $C_1=f(t)$ для насіння моркви дикої.
1- лінія максимально можливих концентрацій.

Розроблена методика визначення кінетичного коефіцієнту **K** на основі обробки результатів експериментів у вигляді залежності $\eta = \ln(1-C_1/C_k) = f(t)$, що показані на рис 3 і 4.

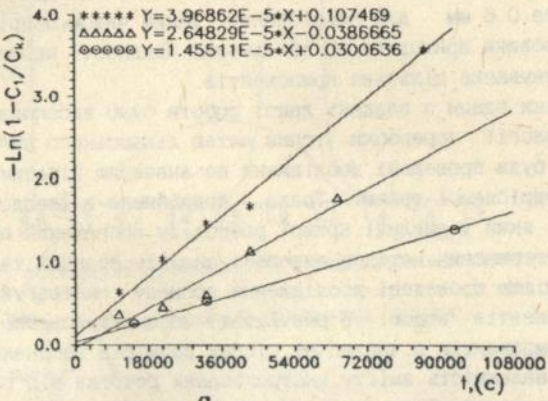
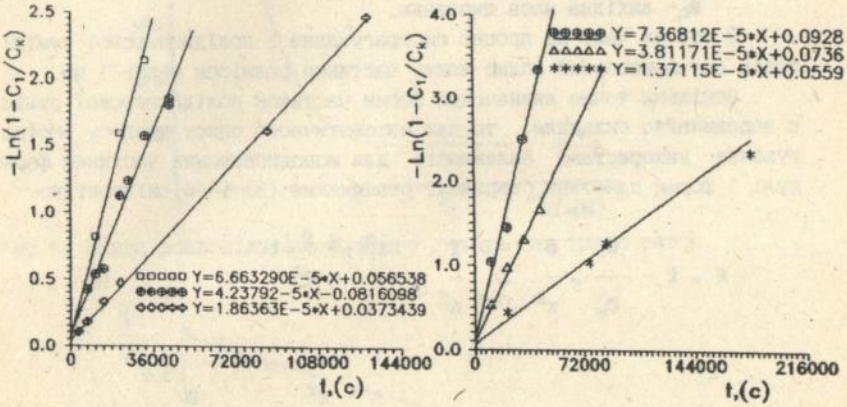


Рис.3. Залежність $-\ln(1-\frac{C_1}{C_k}) = f(t)$ для трави материнки.



а) подрібнені зерна; б) неподрібнені зерна.

Рис.4. Залежність $-\ln(1-\frac{C_1}{C_k}) = f(t)$ для насіння моркви.

Для встановлення фракційного складу полідисперсної суміші частинок насіння моркви дикої побудована крива розподілу (рис. 5), з якої випливає, що основний вплив на кінетику вилуговування вносять частинки, середній розмір яких становить 1 мм для неподрібнених зерен та 0.6 мм для подрібнених. Таким чином, подрібнення вихідної сировини приводить до збільшення швидкості процесу та ступеню вилуговування цільових компонентів.

Оскільки одним з завдань даної роботи було вдосконалення існуючої технології переробки трави алтею лікарського на а/т "Галичфарм", то були проведені дослідженя по вивченню кінетики екстрагування з подрібненої трави. Трава, подрібнена в заводських умовах, мала склад, який у вигляді кривої розподілу зображений на рис. 6. З кожною з отриманих методом ситового аналізу фракцій та з полідисперсною сумішшю проведені дослідження процесу екстрагування цільових компонентів водою. В результаті чого встановлено, що вміст цільових компонентів в частинках різних розмірів неоднаковий. Визначено, що залежність вмісту екстрагованих речовин від розміру частинок носить лінійний характер. Це показано на рис. 7,

де M- маса екстрагованих речовин;

M_c- вихідна маса сировини.

В той же час, на процес екстрагування з полідисперсної суміші трави алтею, основний вплив мають частинки розміром менше 1 мм.

Оскільки точне визначення форми частинок полідисперсної суміші є надзвичайно складним, то для математичного опису процесу екстрагування використано залежності для монодисперсних частинок форми кулі і форми пластини, виражені рівняннями (3) і (4) відповідно.

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_к} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \frac{D}{R^2} t} \qquad (3)$$

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_к} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{\pi^2}{4} \cdot (2n-1)^2 \frac{D}{R^2} t} \qquad (4)$$

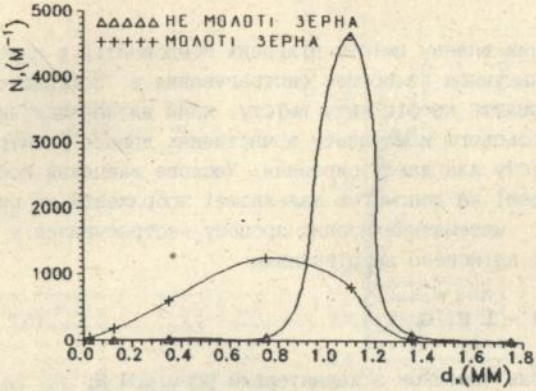


Рис.5. Криві розподілу фракційного складу для насіння моркви.

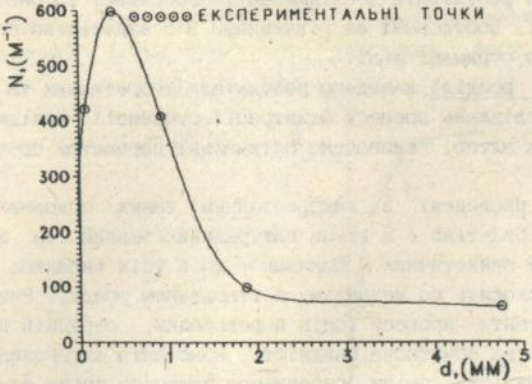


Рис.6. Крива розподілу фракційного складу для трави алтею.

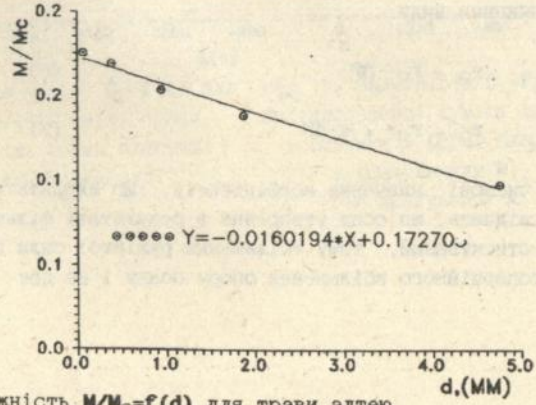


Рис.7. Залежність $M/M_c=f(d)$ для трави алтею.

Для врахування впливу вмісту цільових компонентів в залежності від розмірів частинок на процес екстрагування з полідисперсної суміші введено поняття коефіцієнту вмісту, який визначався як відношення вмісту цільового компоненту в частинках даного розміру до максимального вмісту для даної сировини. Числове значення коефіцієнту вмісту знайдені за допомогою залежності зображеній на рис. 7.

Таким чином, математичний опис процесу екстрагування з полідисперсної суміші здійснено за рівнянням:

$$C_1 = C_K \left(1 - \sum_{i=1}^{q} E_i \cdot G_K \cdot k_i\right) \qquad (5)$$

де G_i - масова доля частинок з характерним розміром R;

k_i - коефіцієнт вмісту цільових компонентів.

Як показали результати досліджень , зображені на рис. 8-11, теоретичні криві, побудовані за рівняннями 3-5 задовільно описують експериментально отримані дані.

<u>В третьому розділі</u> наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень процесу фільтрації суспензії полідисперсної суміші трави алтею, визначено оптимальні параметри проведення процесу.

Дослідженя проведені з використанням таких основних типів тканин: бязь, бельтінг - з групи натуральних тканин та лавсан, капрон - з групи синтетичних. Показано, що в усіх випадках процес фільтрування проходить по механізму з утворенням осаду. Визначено кінетичні константи процесу (опір перегородки, середній питомий опір осаду, миттєва початкова швидкість, константа інтенсивності). Досліджено залежність зміни середнього питомого опору осаду від тиску. Показано, що дана залежність носить лінійний характер і описується рівняннями виду:

$$r_O = r_{O'} \cdot \Delta P^{s'} \qquad (6)$$

$$r_O = r_{O''} + \alpha \cdot \Delta P^{s''} \qquad (7)$$

Визначено числові значення коефіцієнтів, що входять в дані рівняння, які свідчать, що осад утворений в результаті фільтрування, є сильно стискуваний, тому збільшення рушійної сили процесу приводить до пропорційного збільшення опору осаду і не дає значно

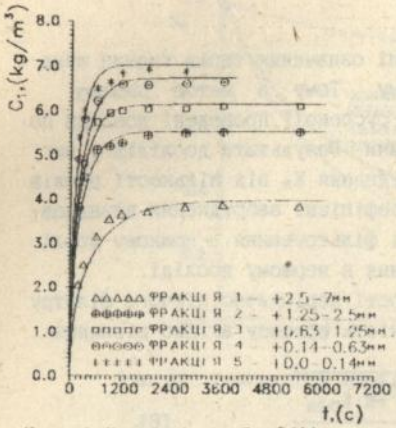


Рис.8. Залежність $C_1=f(t)$ для фракцій трави алтею (частинки у формі кулі)

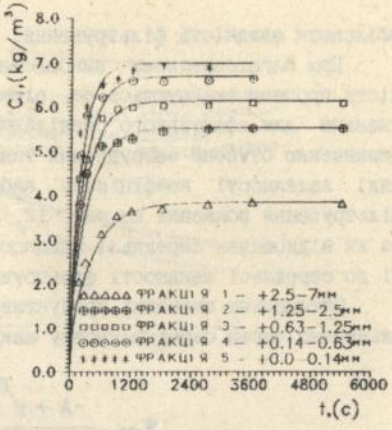


Рис.9. Залежність $C_1=f(t)$ для фракцій трави алтею (частинки у формі пластини)

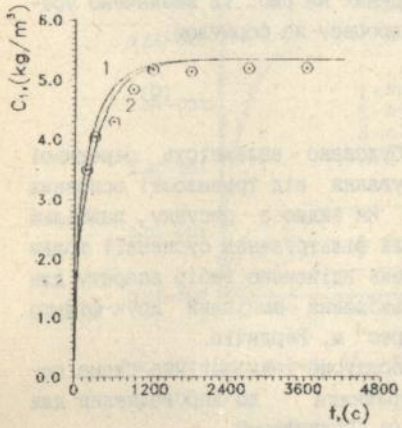


Рис.10. Залежність $C_1=f(t)$ для полідисперсної суміші трави алтею: 1 - для форми пластини; 2 - для форми кулі.

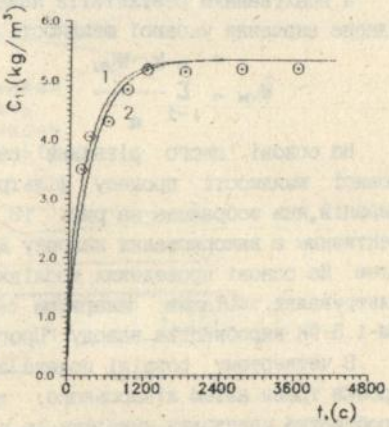


Рис.11. Залежність $C_1=f(t)$ для полідисперсної суміші трави алтею (частинки у формі пластини)
1 - з врахуванням k_1;
2 - без врахування k_1.

збільшити швидкість фільтрування.

При багатократному використанні означених типів тканин швидкість процесу зменшується по різному. Тому, з метою вибору тканини для ефективного розділення суспензії, проведені досліди по визначенню ступеню забруднення тканини. Результати дослідів у вигляді залежності коефіцієнту забруднення $K_з$ від кількості циклів фільтрування показані на рис. 12. Коефіцієнт забруднення визначався як відношення середньої швидкості фільтрування в кожному досліді до середньої швидкості фільтрування в першому досліді.

Оптимальне значення продуктивності періодично діючого фільтру визначено через середню умовну швидкість процесу згідно рівняння:

$$W_{ум} = \frac{-A + \sqrt{A^2 + B \cdot t_{осн}}}{t_{осн} + t_{дод}} \qquad (8)$$

де, $t_{осн.}$ - тривалість основних операцій;

$t_{дод}$ - тривалість додаткових операцій.

З врахуванням результатів наведених на рис. 12 визначено усереднене значення умовної швидкості процесу за формулою:

$$\bar{W}_{ум} = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_i \cdot W_{ум}}{n} \qquad (9)$$

На основі цього рівняння побудовано залежність середньої умовної швидкості процесу фільтрування від тривалості основних операцій, яка зображена на рис. 13. Як видно з рисунку, найбільш ефективним є використання капрону для фільтрування суспензії трави алтею. На основі проведених досліджень здійснено вибір апарату для фільтрування. Таким апаратом вибраний ємнісний друк-фільтр ЕДМ-1.5-9К виробництва заводу "Прогрес" м. Бердичів.

В четвертому розділі подана апратурно-технологічна схема переробки трави алтею лікарського, прийнята до впровадження для виробництва препарату мукалтин на а/т "Галичфарм".

Згідно схеми (рис. 14) порція вихідної сировини подається на транспортер кормодробарки "Україна" 1, де відбувається подрібнення трави у дробарному барабані. За допомогою вентилятора січкарні суміш повітря і подрібненої трави через отвори сита навколо дробарного барабану подається в циклон 2, де проходить розділенння повітряної суміші: повітря повертається на вхідний патрубок вентиля-

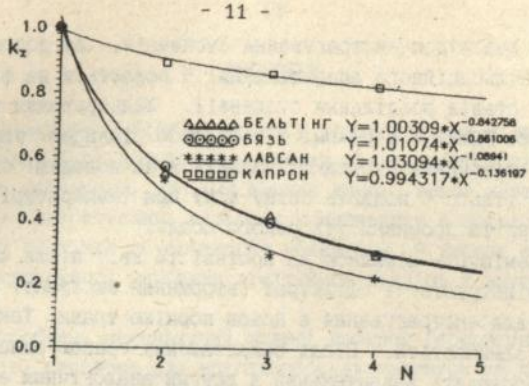


Рис.12. Залежність $k_з=f(N)$.

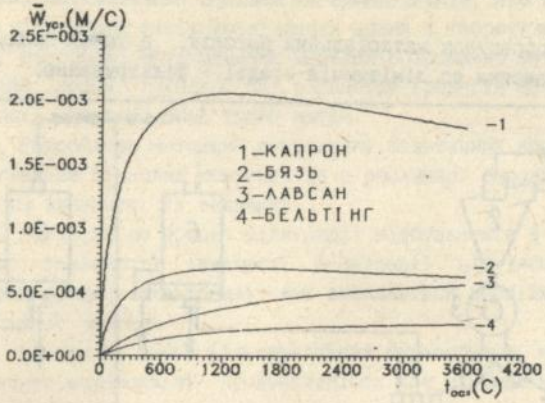


Рис.13. Залежність $\bar{W}_{ум}=f(t)$.

тора січкарні, а подрібнена полідисперсна суміш трави через роторний розвантажувач 3 подається в екстрактор 4, в який попередньо залили питну воду нагріту до температури 70°С. В екстракторі проводять вилуговування цільових компонентів з полідисперсної суміші трави . Температура вилуговування 90° С. Тиск атмосферний. Співвідношення фаз Т:Р=1:20. Кількість обертів мішалки 60 об/хв. Тривалість процесу 60 хвилин.

Утворена внаслідок екстрагування суспензія, за допомогою насосу роторно-пульсаційного апарату (РПА) 5 подається на фільтр 6, де проходить стадія розділення суспензії. Фільтрування проводять на друк-фільтрі ЕДМ-1.5 в режимі з постійною різницею тиску 2.0 ат. Фільтрат (первинний екстракт) подається на подальші стадії переробки, а у фільтр 6 подають питну воду при температурі 70°С для доекстрагування та промивки утвореного осаду.

Осад перемішують мішалкою на протязі 15 хв., після чого промивні води фільтрують і фільтрат (вторинний екстракт) подають в екстрактор 4 для екстрагування з новою порцією трави. Таким чином, цикл процесу замикається. Після завантаження травою одного з екстракторів 4 проводять завантаження в другий аналогічний екстрактор і процес повторюють в описаному вище порядку.

Попередні випробування основних вузлів цієї схеми проведені на а/т "Галичфарм" показали її працездатність.

Зроблено розрахунок матеріальних потоків, а також продуктивності всієї установки по лімітуючій стадії - фільтруванню.

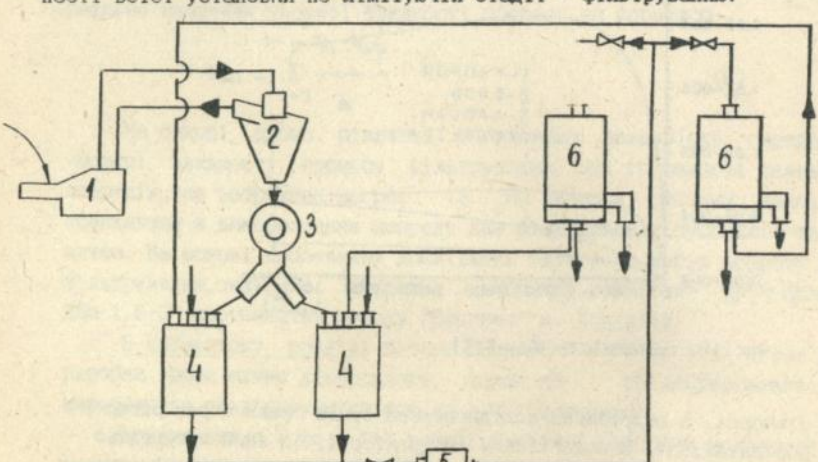


Рис.14. Технологічна схема екстрагування трави алтею лікарського
1 - січкарня; 2 - циклон; 3 - роторний розвантажувач;
4 - екстрактор; 5 - насос РПА; 6 - друк-фільтр.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено механізм процесу екстрагування цільових компонентів з лікарської рослинної сировини різної морфологічної структури (трава материнки, насіння моркви дикої, трава алтею). Показано, що при екстрагуванні цільових компонентів з подрібненої сировини процес протікає по змішаному механізму. В умовах екстрагування з неподрібненої сировини лімітуючою стадією є внутрішня дифузія.

2. Розроблені математичні моделі процесу екстрагування з вказаних видів сировини для монодисперсних частинок та для полідисперсної суміші. Отримано рівняння (5), яке дозволяє встановити темп зростання концентрації в розчині з часом з врахуванням залежності вмісту цільових компонентів від розмірів частинок. Проведена перевірка математичних моделей на адекватність, яка показала задовільне узгодження експериментальних даних з теоретичними.

3. На основі математичних моделей розроблено метод розрахунку і видано робочі технологічні параметри процесів екстрагування та фільтрації при переробці трави алтею.

4. Розроблена методика розрахунку кінетичних констант процесу екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини при різних умовах та визначені їх величини.

5. Доведено,що процес фільтрації відбувається в умовах пропорційної залежності швидкості фільтрації від тиску. Визначено константи процесу фільтрації, які залишаються постійними незалежно від масштабу апарату.

6. Здійснено вибір фільтрувальних перегородок, які дозволяють забезпечити максимальну продуктивність при мінімальних енергетичних затратах.

7. Запропонована технологічна схема, яка прийнята до впровадження при реконструкції дільниці хімічного цеху по виробництву препарату мукалтин.

Основний зміст дисертаційної роботи викладено в наступних працях.

1. Семенишин Е.М., Кобыльник И.В., Боднар П.М. Проблемы экстракционного извлечения целевых компонентов из растительного и минерального сырья, VIII Республиканская конференция "Повышение ефективности, совершнствование процесов и апаратов химических производств", Днепропетровск, 1991.
2. Троцкий В.И., Рыбачок В.М., Боднар П.Н., Разработка метода оптимального проведения процесса экстрагирования из лекарственного сырья, VIII Республ. конф. " Повыш. эффективности, соверш. процессов и аппаратов химич. производств" , Днепропетровск, 1991.
3. Троцький В.І., Кобильнык І.В., Боднар П.М., Рибачок В.М., Дослідження кінетики екстрагування цільових компонентів з трави алтею, Вісник ЛПІ " Хімія, технологія речовин та їх застосування", N260, 1992, с. 62-64.
4. Semenyshin E.M., Trotsky V.I., Bodnar P.N., The problem of the desired components extraction from vegitable raw and mineral materials, Voronezh Technological Institute, "ISECOS-92", Conferens papers, 1992, V2, p 83-84.
5. Троцкий В.И., Боднар П.Н., Выбор экстракционного оборудования в зависимости от условий последующего разделения суспензии, Всесоюзная научно-техническая конференция " Интенсивные и безотходные технологии и оборудование", Волгоград, 1991, тез.докл. ч.1 с. 7.
6. Семенишин Е.М., Троцкий В.И., Боднар П.Н., Экстракционное извлечение целевых компонентов из растительного и минерального сырья Журнал прикладной химии, Л., Наука, 1993, т. 66, вып. 10, с. 2311-2314.

Умовні позначення

C_1,- біжуча концентрація екстрагованих речовин у розчині %,кг/м^3;
$C_к$- кінцева концентрація екстрагованих речовин у розчині %,кг/м^3;
$C_п$- початкова концентрація цільових компонентів у сировині %;
K- кінетичний коефіцієнт, м/с; **b** - ширина пластини, м; **R**- радіус кулі, м; **t**- час, с; **D**- коефіцієнт дифузії, м^2/с;
r_o- питомий опір осаду, с$^{-2}$; **ΔP**- різниця тисків, Па;
$W_{ум}$- умовна швидкість фільтрування, м/с.

Підп. до друку 10.05.94 . Формат 60x84 I/16
Папір друк. № 2. Офс.друк. Умовн.друк.арк. 1
Умовн.фарб-відб. 1 . Умовн.видав.арк. 0.93
Тираж 100 прим. Зам. 371. Безплатно

ДУЛП 290646: Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 285