

*Рекомендована д.ф.н., професором О.І. Тихоновим*

УДК 615.014.2:66.061

## ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЕНТА УТРИМАННЯ РІДИНИ ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ ТА КОЕФІЦІЕНТА РОЗПОДІЛУ ЕКСТРАКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ МІЖ ФАЗАМИ ПРИ ЕКСТРАКЦІЇ В СИСТЕМІ “ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА”

О.І. Зайцев, М.М. Бойко, Л.В. Антонова, Є.В. Гладух

Національний фармацевтичний університет

**Обговорені фактори, які впливають на кінетику та рівновагу процесу екстракції з твердої речовини.** Доведена методика, що дозволяє дослідним шляхом визначити коефіцієнт утримання рідини твердою фазою та коефіцієнт розподілу екстрактивної речовини між фазами, оцінена по-грішність запропонованої методики. Теоретично отримана залежність між ступенем недовитягання, коефіцієнтом надлишку поглинача та кількістю ступенів екстракції, що дає змогу проводити оптимізацію технологічних параметрів процесу екстракції. Промислове обстеження підтвердило адекватність залученої залежності з по-грішністю 1,65%.

Процес розробки математичної моделі будь-якого процесу включає в себе сумісне вирішення систем рівнянь, які описують закони збереження маси та тепла, закони рівноваги та кінетики проходження процесу [4, 7]. Якщо закони збереження маси та тепла досить просто описують рівняннями матеріального та теплового балансів, то описання законів рівноваги та кінетики процесу залежить від багатьох факторів [1, 2, 9, 10], а саме:

- характеру зв’язку екстрактивних речовин з твердою речовиною;
- характеру розподілу екстрактивних речовин в об’ємі твердого тіла (в окремих точках, порожнинах або рівномірно по всьому об’єму);
- агрегатного становища екстрактивної речовини;
- характеру порового середовища (ізотропного, анізотропного регулярного, анізотропного нерегулярного);
- відносного об’єму порового середовища;
- фізико-хімічної природи екстрагенту та екстрактиву;
- розміру та форми часток твердої фази;
- теплових та гідродинамічних вимог перебігу процесу.

У першу чергу, ці фактори впливають на коефіцієнт утримання рідини твердою фазою і на коефіцієнт розподілу (рівноваги) екстрактивної речовини між фазами [3, 5, 6].

Велика кількість вказаних факторів та велика трудомісткість, а інколи і неможливість визначити вплив цих факторів спонукають проводити відповідні досліди з подальшою математичною обробкою [8, 11].

При проведенні досліду відомим є наступне:

- кількість твердої речовини ( $G_F$ ), яка завантажується, та концентрація екстрактивної речовини ( $X_F$ ) в ній;
- кількість екстрагенту ( $G_S$ );
- кількість отриманого після проведеного досліду екстракту ( $G_E$ ) та концентрація екстрактивної речовини ( $Y_E$ ) в ньому.

Математична обробка передбачає:

- складання матеріального балансу змішування початкової твердої речовини з екстрагентом з утворюванням суміші  $M$ :

— загальний баланс:

$$G_F + G_S = G_M; \quad (1)$$

— по екстрактивній речовині:

$$G_F \cdot X_F = G_M \cdot X_M; \quad (2)$$

— по екстрагенту:

$$G_S = G_M \cdot X_M^S. \quad (3)$$

- Складання матеріального балансу розшарування суміші  $M$  на рафінат ( $R$ ) та екстракт ( $E$ ):

— загальний баланс:

$$G_M = G_R + G_E; \quad (4)$$

— по екстрактивній речовині:

$$G_M \cdot X_M = G_E \cdot Y_E + G_R \cdot X_R; \quad (5)$$

— по екстрагенту:

$$G_M \cdot X_M^S = G_E \cdot (1 - Y_E) + G_R \cdot X_R^S. \quad (6)$$

Таблиця 1

Кількості речовин, завантажених у лабораторний реактор

Параметри досліду	Номер досліду				
	1	2	3	4	5
Кількість вихідної твердої речовини, $G_F$ , г	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Вміст екстрактивних речовин у вихідній твердій речовині, $X_F$ , мас. частка	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Кількість екстрагенту (70% розчин етилового спирту), $G_S$ , г	200,00	250,00	300,00	500,00	1000,00

Таблиця 2

Отримані дані проведених дослідів

Параметри досліду	Номер досліду				
	1	2	3	4	5
Кількість зібраного екстракту, $G_S$ , г	90,00	150,00	200,00	390,00	910,00
Вміст екстрактивних речовин в екстракті, $Y_E$ , мас. частка	0,0270	0,0250	0,0230	0,0180	0,010

- Складання матеріального балансу вилучення екстрагенту з рафінаду ( $\Delta G_{ER}$ ), який утримується твердою речовиною:
  - по екстрагенту:

$$G_R \cdot X_R^S = \Delta G_{ER} \cdot (1 - Y_E); \quad (7)$$

— загальний баланс:

$$G_R = G_{Rc} + \Delta G_{ER}; \quad (8)$$

— по екстрактивній речовині:

$$G_R \cdot X_R = G_{Rc} \cdot X_{Rc} + \Delta G_{ER} \cdot Y_E. \quad (9)$$

З урахуванням того, що коефіцієнт утримання ( $K_u$ ) — це кількість екстракту, який утримується 1 кг твердої речовини:

$$K_u = \Delta G_{ER}/G_{Rc}, \quad (10)$$

а коефіцієнт розподілу екстрактивної речовини між фазами визначається як:

$$m = Y_E/X_{Rc}. \quad (11)$$

Значення коефіцієнта розподілу вказує на відносну схильність екстрактивних речовин знаходитися в екстрагенті [4]. Тому більш переважними вважаються ті екстрагенти, у яких коефіцієнт розподілу більший.

#### Експериментальна частина

Досліди проводили при екстрагуванні з трави кропиви собачої суми екстрактивних речовин 70%

розчином етилового спирту. В табл. 1 наведені кількості речовин, які завантажувались у лабораторний реактор.

Після проведення екстракції вільно зливали екстракт з подальшим визначенням екстрактивних речовин за методикою ДФУ. У табл. 2 наведені отримані дані проведених дослідів.

#### Результати та їх обговорення

Отримані дані використовувались у математичній обробці експериментів по залежностях (1)-(11) з визначенням коефіцієнта утримання екстрагенту твердою речовиною та коефіцієнта розподілу екстрактивної речовини між твердою і рідинною фазами в умовах лабораторного досліду.

Результати розрахунку наведені у табл. 3.

Для підтвердження знайдених відповідних коефіцієнтів нами було обстежено промислове виробництво, де є екстракція з трави кропиви собачої. У табл. 4 наведені дані промислової екстракції з трави кропиви собачої.

Одержані дані промислової екстракції трави кропиви собачої були покладені в основу математичної обробки по залежностях (1)-(11) з визначенням коефіцієнта утримання екстрагенту твердою речовиною та коефіцієнта розподілу екстрактивної речовини між твердою і рідинною фазами і наведені у табл. 5.

Отримана похибка вказує на те, що проведення лабораторних дослідів з визначенням коефіцієнта

Таблиця 3

Результати розрахунків

Параметри розрахунку	Номер досліду					Середнє значення
	1	2	3	4	5	
Коефіцієнт утримання $K_u$	1,2230	1,1370	1,1520	1,3120	1,1138	1,1924
Коефіцієнт розподілу, $m$	0,2699	0,2720	0,2693	0,2800	0,2520	0,2686

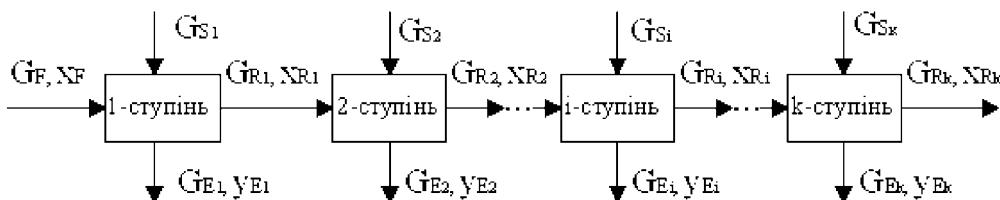


Рис. Типова схема проведення багатоступеневої ремацерації у фітохімічному виробництві.

утримання екстрагенту твердою речовиною та коефіцієнта розподілу екстрактивної речовини між твердою і рідинною фазами можна використовувати для прогнозування проведення екстракції у промислових умовах. Це важливо при проектуванні та оптимізації проведення процесів екстракції.

Ми розглянули показник — ступінь недовитягання ( $\phi$ ) при екстракції. Фізичне значення  $\phi$  полягає у відношенні кількості екстрактивних речовин, які залишилися у рафінаді, до кількості екстрактивних речовин у початковій твердій речовині. Якщо взяти багатоступеневу ремацерацію за типову схему проведення екстракції у фітохімічному виробництві (схема потоків наведена на рис.), то ступінь недовитягання буде знаходитися з відповідного співвідношення:

$$\phi = \frac{G_{Rk} \cdot X_{Rk}}{G_F \cdot X_F}. \quad (12)$$

Перетворюючи рівняння (12) саме множенням і діленням відповідними потоками кожного ступеня з урахуванням однакового ступеня недовитягання на кожному ступені, отримуємо:

$$\phi = \frac{G_{R1} \cdot X_{R1}}{G_F \cdot X_F} \cdot \frac{G_{R2} \cdot X_{R2}}{G_{R1} \cdot X_{R1}} \cdots \frac{G_{Ri} \cdot X_{Ri}}{G_{Ri-1} \cdot X_{Ri-1}} \cdots \frac{G_{Rk} \cdot X_{Rk}}{G_{Rk-1} \cdot X_{Rk-1}} = \\ = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdots \phi_i \cdots \phi_k = \phi^k. \quad (13)$$

Подальше перетворення полягає в наступному:  
— з урахуванням матеріального балансу  $i$ -ступеня (рівняння 2, 5):

Таблиця 4

Дані промислової екстракції  
з трави кропиви собачої

Найменування показника	Значення показника
Кількість трави кропиви собачої, яку завантажують у реактор, кг	222,30
Вміст екстрактивних речовин у траві кропиви собачої, мас. частка	0,15
Кількість екстрагенту (70% розчин етилового спирту), яка завантажується у реактор до трави кропиви собачої, кг	480,00
Кількість екстракту, який самопливно зійшов з реактора, кг	250,00
Вміст екстрактивних речовин в екстракті, мас. частка	0,0261

$$\frac{1}{\phi_i} = \frac{G_{Ri-1} \cdot X_{Ri-1}}{G_{Ri} \cdot X_{Ri}} = \frac{G_{Ri} \cdot X_{Ri} + G_{Ei} \cdot Y_{Ei}}{G_{Ri} \cdot X_{Ri}} = \\ = 1 + \frac{G_{Ei} \cdot Y_{Ei}}{G_{Ri} \cdot X_{Ri}}; \quad (14)$$

замінюючи  $\frac{G_{Ei} \cdot Y_{Ei}}{G_{Ri} \cdot X_{Ri}} = P$  та використовуючи залежності (8) (10), (11), послідовно отримуємо:

$$\frac{1}{P} = \frac{G_{Ri} \cdot X_{Ri}}{G_{Ri} \cdot Y_{Ei}} = \frac{G_{Rci} \cdot X_{Rci} + \Delta G_{ERi} \cdot Y_{Ei}}{G_{Ei} \cdot Y_{Ei}} = \\ = \frac{G_{Rci}}{G_{Ei}} \cdot \frac{1}{m} + \frac{\Delta G_{ERi}}{G_{Ei}} = \frac{G_{Ri} / (Ku+1)}{G_{Ei}} \cdot \frac{1}{m} + \frac{G_{Ri} / (1+1/Ku)}{G_{Ei}} = \\ = \frac{G_{Ri}}{G_{Ei}} \cdot \left( \frac{1}{m \cdot (Ku+1)} + \frac{1}{1+1/Ku} \right) = \frac{G_{Ri}}{G_{Ei}} \cdot \frac{1}{Ku+1} \cdot \left( \frac{1}{m} + Ku \right). \quad (15)$$

Враховуючи те, що коли тверда речовина вже змочена екстрагентом, кількість отриманого екстракту залежить від поданого екстрагенту. Тому можна вважати, що  $G_{Ei} \approx G_{Si}$ , а у зв'язку з цим і  $G_{Ri} \approx G_{Ri-1}$ . Якщо позначити відношення кількості поданого екстрагенту до кількості поданого на відповідний ступінь рафінату коефіцієнтом надлишку поглинача —  $\beta$ , то залежність (15) буде мати вигляд:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{Ku+1} \cdot \left( \frac{1}{m} + Ku \right). \quad (16)$$

Послідовно підставляючи залежності (16), (14), (13), отримуємо

$$\phi = \frac{1}{\left( 1 + \frac{\beta \cdot (Ku+1)}{\frac{1}{m} + Ku} \right)^k}. \quad (17)$$

Таблиця 5

Дані математичної обробки по залежностях (1)-(11) з визначенням коефіцієнта утримання екстрагенту твердою речовиною та коефіцієнта розподілу екстрактивної речовини між твердою і рідинною фазами

Параметри розрахунку	Значення показника		Похибка, %
	у лаборатор- них дослідах	у промисло- вих дослідах	
Коефіцієнт утримання $Ku$	1,1924	1,1600	2,8
Коефіцієнт розподілу, $m$	0,2686	0,2682	0,2

Таблиця 6

Результати обстеження триступеневої ремацерації трави кропиви собачої 70% розчином етилового спирту

Найменування показника	Ступінь ремацерації		
	1	2	3
Кількість трави кропиви собачої, яка завантажується, складає 222,30 кг.			
Кількість екстрагенту, яку подають для змочування сухої трави кропиви собачої, складає 235,00 кг			
Кількість екстрагенту (70% розчину етилового спирту), яка завантажується у реактор до трави кропиви собачої, кг	245,00	370,00	361,00
Кількість екстракту, який самоплинно зійшов з реактора, кг	241,00	382,00	370,00
Вміст екстрактивних речовин в екстракті, мас. частка	0,0260	0,0200	0,0144
Кількість рафінату, яка залишилася у реакторі, кг	461,00	449,00	440,00
Вміст екстрактивних речовин у рафінаті, мас. частка	0,0587	0,0438	0,0326

Для підтвердження правильності отриманої залежності (17) нами була обстежена триступенева ремацерація трави кропиви собачої 70% розчином етилового спирту. Дані наведені у табл. 6.

Ці дані дозволяють розрахувати дослідний загальний показник — ступінь недовитягання ( $\phi$ ) при екстракції по формулі (12):

$$\phi = \frac{G_{Rk} \cdot X_{Rk}}{G_F \cdot X_F} = \frac{461,00 \cdot 0,0587}{222,30 \cdot 0,15} = 0,4302 .$$

Разом з цим можна розрахувати коефіцієнти надлишку поглинача по ступенях:

$$\beta_1 = \frac{245,00}{222,30 + 235,00} = 0,5360$$

$$\beta_2 = \frac{370,00}{461,00} = 0,8030$$

$$\beta_3 = \frac{361,00}{449,00} = 0,8040$$

Таким чином, розраховуючи ступінь недовитягання ( $\phi_i$ ) на кожному ступені (по залежності (17) з використанням показників  $K_u = 1,1924$  та  $m = 0,2686$  (з табл. 5), отримуємо розрахунковий загальний ступінь недовитягання ( $\phi$ ):

$$\phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{0,5360 \cdot (1,1924 + 1)}{0,2686 + 1,1924}} = 0,8070$$

$$\phi_2 = \frac{1}{1 + \frac{0,8030 \cdot (1,1924 + 1)}{0,2686 + 1,1924}} = 0,7363$$

$$\phi_3 = \frac{1}{1 + \frac{0,8040 \cdot (1,1924 + 1)}{0,2686 + 1,1924}} = 0,7360$$

$$\phi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 = 0,8070 \cdot 0,7363 \cdot 0,7360 = 0,4373$$

Похибка між теоретично розрахунковим ступенем недовитягання ( $\phi$ ) і дослідним складає 1,65%, що вказує на адекватність теоретичного підходу до розрахунку процесу екстракції.

#### ВИСНОВКИ

1. Для кожної системи “твірда речовина — рідина” треба проводити лабораторні досліди з визначенням коефіцієнта утримання рідини твердою фазою та коефіцієнта розподілу екстрактивної речовини між фазами при екстракції, які характеризують природну взаємодію твердої речовини та екстрагенту.

2. Теоретично отримане рівняння розрахунку ступеня недовитягання ( $\phi$ ) (рівняння (17)) достатньо адекватно описує залежність технологічних параметрів проведення екстракції, що дає змогу проводити технологічну оптимізацію між ступенем недовитягання, коефіцієнтом надлишку поглинача та кількістю ступенів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Дячок В.В. // Вісник фармації. — 2001. — №3 (27). — С. 70.
2. Мамедов Н.С. // Хим. пром. сьогодня. — 2004. — №1. — С. 49-51.
3. Осейко М., Українець А., Штепа С. // Харчова і переробна промисловість. — 2005. — №4. — С. 16-18.
4. Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. В 2-х частях. Ч. 2 / Под общ. ред. Л.Л. Товажнянского. — Х.: НТУ “ХПІ”, 2005. — 532 с.
5. Choi H., Choi S., Lee S. // J. of Supercritical Fluids. — 2007. — Sept. — Vol. 42, Issue 2. — P. 205-211.

6. Efmoropoulou E., Rodis P. // Химия природ. соединений. — 2005. — №1. — С. 18-21.
7. Gua J., Chauvatcharin S., Zhong J. // Biochem. Engineering J. — 2004. — May. — Vol. 18, Issue 2. — P. 115-121.
8. Harouna O., Hanatou A. // Chem. Engineering Commun. — 2007. — Apr. — Vol. 194, Issue 4. — P. 537-552.
9. Harper B.M., Stiver W.H., Zytnier R.G. // J. of Environmental Engineering. — 2003. — Aug. — Vol. 129, Issue 8. — P. 745-755.
10. Peter J. // Food Chemistry. — 2003. — Oct. — Vol. 83, Issue 1. — P. 121-126.
11. Rahbeh M.E. // Transactions of the ASAE. — 2006. — Nov/Dec. — Vol. 49, Issue 6. — P. 1935-1945.

УДК 615.014.2:66.061

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА УДЕРЖИВАНИЯ ЖИДКОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ И КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ФАЗАМИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ “ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ”

А.И.Зайцев, Н.Н.Бойко, Л.В.Антонова, Е.В.Гладух  
Обсуждены факторы, которые влияют на кинетику и равновесие процесса экстракции из твердой фазы. Приведена методика, которая позволяет опытным путем определять коэффициент удерживания жидкости твердой фазой и коэффициент распределения экстрактивных веществ между фазами, оценена погрешность предлагаемой методики. Теоретически выведена зависимость между степенью недоизвлечения, коэффициентом избытка жидкой фазы и количеством ступеней экстракции, что дает возможность проводить оптимизацию технологических параметров процесса экстракции. Промышленное обследование подтвердило адекватность теоретической модели с погрешностью 1,65%.

UDC 615.014.2:66.061

THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE RETENTION COEFFICIENT OF A LIQUID BY THE SOLID PHASE AND THE DISTRIBUTION COEFFICIENT OF EXTRACTIVE SUBSTANCES BETWEEN THE PHASES DURING EXTRACTION IN THE “SOLID – LIQUID” SYSTEM

A.I.Zaytsev, N.N.Boyko, L.V.Antonova, Ye.V.Gladukh  
The factors, which influence on kinetics and the equilibrium of the extraction process from the solid phase, have been discussed. The method that allows determining experimentally the liquid retention coefficient by the solid phase and the distribution coefficient of extractive substances between the phases has been given. The error of the method proposed has been estimated. The dependence between the degree of underextraction, the coefficient of the liquid phase excess and the number of the extraction stages has been theoretically deduced. It gives the possibility to optimize the technological parameters of the extraction process. The industrial experiment data have confirmed the acceptable accuracy (1,65%) of the theoretical model.