

**Г. И. Молчанов**

**ИНТЕНСИВНАЯ  
ОБРАБОТКА  
лекарственного  
сырья**

Москва. «Медицина». 1981



УДК 615.2/3.012

Молчанов Г. И. Интенсивная обработка лекарственного сырья.— М.: Медицина, 1981. 208 с.

В книге впервые систематизированы сведения о современных физических методах, используемых для интенсификации технологических процессов при заводском и аптечном производстве лекарств частотных (инфразвуковых) колебаниях, импульсных, сверхвысоко-частотных воздействиях, электрическом и магнитном полях. Рассматриваются возможности применения физических методов интенсификации процессов тепло- и массообмена при сушке, диализе, диспергировании, фильтрации, стерилизации, экстракции биологически активных веществ и других операциях, применяемых в современной технологии лекарств

Приводятся общие сведения о новых электрофизических методах обработки лекарственного сырья, полупродуктов растительного, животного, минерального происхождения, даны краткие сведения о генераторах энергии, некоторые экономические обоснования отдельных методов обработки

Большое внимание уделено зависимости физических свойств лекарственного сырья от внешних факторов, приводятся сведения об изменении температуры и гидродинамики среды при экстракции, даны теоретические обоснования различных технологических процессов, описано их аппаратное оформление и др. Рассматриваемые методы интенсивной обработки сырья являются наиболее прогрессивными и оправдавшими себя не только при производстве лекарств, но и многих других продуктов, применяемых в народном хозяйстве. При изложении материала использованы сведения не только опубликованные в отечественной и зарубежной литературе, но и данные, полученные автором в эксперименте

Книга рассчитана на инженеров-технологов, конструкторов химико-фармацевтических производств, работников фармацевтических НИИ и вузов, занимающихся вопросами получения и исследования лекарств.

Иллюстраций 68, библиография 159 наименований

Рецензент: Г. С. Башура, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий отделом Харьковского научно-исследовательского химико-фармацевтического института.

М  $\frac{50103-336}{039(01)-81}$  271—81. 4108000000

© Издательство «Медицина» Москва, 1981

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В материалах XXVI съезда КПСС говорится, что эффективность современного производства неразрывно связана с ускоренным внедрением новых технологических процессов, позволяющих рационально использовать перерабатываемое сырье. Расширение производства готовых лекарственных средств в одиннадцатой пятилетке потребует комплексных теоретических и прикладных исследований в области создания новой технологии выделения, разделения, адсорбции, диспергирования, тонкой очистки различных систем на основе использования новых физических и электрофизических методов.

Настоящая монография является первой отечественной работой, в которой излагаются современное состояние и перспективы использования в фармации нетрадиционных методов обработки лекарственного сырья: частотных колебаний широкого диапазона (от инфразвуковых до сверхвысоких), электрического и магнитного полей, импульсных методов, экстракции сырья сжиженными газами с целью селективного выделения веществ и др.

Каждый из этих методов в той или иной мере используется как в химико-фармацевтическом производстве, так и в других областях народного хозяйства. Эффективность некоторых из них пока что подтверждена только в лабораторных условиях.

Так как многие традиционные способы и технологические процессы, широко используемые в фармации, достигли своего естественного предела и не дают возможности повысить скорость механической и гидродинамической обработки сырья, увеличить теплопроводность, массопередачу и т. д., то, естественно, возникла необходимость изыскать новые более интенсивные способы обработки лекарственного сырья.

Однако до сих пор, как в теории разработки новых технологических методов обработки сырья, так и в практике их использования в производстве отмечаются определенные отставания. Это объясняется в определенной мере тем, что в учебных пособиях по технологии лекарств

новым физическим методам интенсификации технологических процессов уделяется неоправданно мало места, а в учебных программах нет специально выделенного курса по изучению основ теории и практики этих методов.

Учитывая сказанное, в книге сделана попытка обобщить разрозненные сведения об использовании новых физических методов в фармации с целью интенсификации технологических процессов. Под этим термином подразумевается не только ускорение какой-либо стадии или процесса, но и рациональность, эффективность применения того или иного вида обработки с целью направленного ведения процесса.

Содержание данной книги является логическим продолжением ранее изданной работы<sup>1</sup>, где довольно полно освещены вопросы теории, практики и перспективы применения ультразвука в фармации. Поэтому этот метод интенсификации технологических процессов в данной работе не рассматривается.

К сожалению, отдельные из описанных в книге физических методов в фармации не используются. А преимущества этих методов очевидны. Об этом свидетельствуют результаты наших исследований, проведенных на современной электрофизической аппаратуре в лабораториях различных учреждений и вузов страны.

Автор считает своим долгом выразить глубокую признательность за ценные советы и помощь, оказанные ему при подготовке рукописи чл.-корр. АПН СССР, проф. Е. М. Кожевникову, чл.-корр. АН УССР, проф. И. Л. Повху, д. т. н., проф. А. И. Рогову. Автор также благодарен докторам наук, профессорам Г. А. Аксельруду, М. Г. Грановскому, Г. А. Гулому, И. С. Лаврову, В. И. Классену, И. А. Муравьеву; кандидатам наук, доцентам Л. Г. Александрову, А. В. Пехову, А. Д. Молчанову, Ю. Г. Пшуккову, В. М. Вазагову, инженеру В. И. Сапрыкину за представленную возможность ознакомиться с работами кафедр и учреждений, использовать некоторые материалы в нашей работе, а также оказанную техническую помощь при оформлении работы.

Автор будет благодарен за все замечания и советы, которые читатель сочтет возможным сообщить ему при работе с книгой.

---

<sup>1</sup> Молчанов Г. И. Ультразвук в фармации.— М.: Медицина, 1980.

## Глава I

### Экстракция сжиженными газами

#### Сжиженный газ как экстрагент

Сжижение газов, переход вещества из глубокого газообразного состояния в жидкое происходит при охлаждении их ниже критической температуры ( $T_K$ ) и дальнейшей конденсации в результате отвода теплоты парообразования. Охлаждение газа ниже  $T_K$  необходимо для достижения термодинамической области, при которой газ может сконденсироваться в жидкость.

Графическое изображение идеального процесса сжижения газа представлено на рис. 1. Изобара 1—2 соответствует охлаждению газа до начала конденсации, изотерма 2—0 — конденсации газа. Площадь ниже 1—2—0 эквивалентна количеству теплоты, которое необходимо отвести от газа при его сжижении, площадь внутри контура 1—2—0—3 (1—3 — изотермическое сжатие газа, 3—0 — адиабатическое его расширение) характеризует термодинамически минимальную работу  $L_{\min}$ , необходимую для сжижения газа:

$$L_{\min} = T_0(S_g - S_{ж}) - (J_g - J_{ж}), \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура окружающей среды, °К,  $S_g$ ,  $S_{ж}$  — энтропии газа и жидкости, Дж/К;  $J_g$ ,  $J_{ж}$  — теплосодержания (энтальпии) газа и жидкости, Дж. Значения  $L_{\min}$  и действительно затрачиваемой работы  $L_d$  для сжижения ряда газов даны в табл. 1.

Промышленное сжижение газов с критической температурой  $T_K$  выше температуры окружающей среды осуществляется с помощью компрессора, где газ сжимается, и последующей конденсацией газа в охлаждаемых теплообменниках.

В последние годы сжиженные газы все чаще используются как растворители и экстрагенты.

Обработка лекарственного и эфиромасличного растительного сырья сжиженными газами с целью извлечения отдельных компонентов в неизменном (нативном) виде

относится к новым высокоэффективным технологическим процессам, обеспечивающим снижение трудовых затрат, улучшающим качество продукции, способствующим комплексному использованию сырьевых ресурсов и материалов.

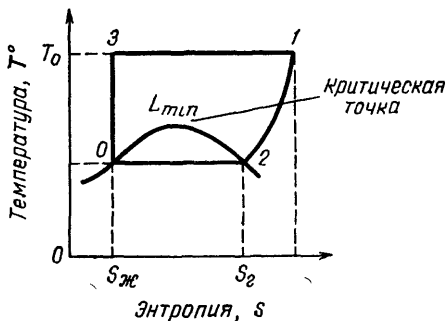


Рис. 1. Графическое выражение идеального цикла сжижения газов.

Этот способ нашел применение в различных отраслях народного хозяйства, особенно в пищевой, химической, парфюмерно-косметической, медицинской промышленности, в фармации — для получения высококачественных ароматизаторов, отдушек, биологически активных веществ, оригинальных лекарственных препаратов, различ-

Таблица 1. Значение температуры  $T_{кип}$  (при 760 мм рт. ст.), критической температуры  $T_{кр}$ , минимальной  $L_{min}$  и действительной  $L_d$  работ, затрачиваемых при сжижении некоторых газов

Газ	$T_{кип}, ^\circ K$	$T_{кр}, ^\circ K$	$L_{min}$ кВт. ч/кг	$L_d$ кВт. ч/кг
Азот	77,4	126,2	0,220	1,2—1,5
Аргон	87,3	150,7	0,134	0,8—0,95
Водород	20,4	33,0	3,31	15—40
Воздух	78,8	132,5	0,205	1,25—1,5
Гелий	4,2	5,3	4,93	15—25
Кислород	90,2	154,2	0,177	1,2—1,4
Метан	111,7	191,1	0,307	0,75—1,2
Неон	27,1	44,5	0,37	3—4
Пропан	231,1	370,0	0,04	~0,08
Этилен	169,4	282,6	0,119	~0,3

ных продуктов и полуфабрикатов, предназначенных для дальнейшей переработки [1, 7, 18, 23, 26].

Экстракционный процесс сжиженными газами проводится под большим статическим давлением, что в технологическом отношении весьма важно, так как при снятии давления уже при нормальной температуре экстрагент легко и быстро улетучивается из извлеченного и отработанного сырья. В результате остается сумма экстрагированных веществ, не нуждающаяся в какой-либо дополнительной обработке. Каждый из сжиженных газов обладает индивидуальными физико-термодинамическими свойствами. Можно подобрать ряд сжиженных газов, обладающих как гидрофильными, так и олеофильными свойствами. Это создает возможность вести экстракцию отдельных химических соединений из сырья растворителями, обладающими различной полярностью. Такое свойство сжиженных газов позволяет вводить в технологический процесс фазу селективной экстракции растворителем, способным формировать заданное количество экстракта, извлекать по мере надобности индивидуальные химические вещества, комплексы, классы соединений, не затрагивая оставшуюся в шроте сумму экстрактивных веществ.

В процессе изучения селективных свойств извлекателей при экстракции использовались такие сжиженные газы, как двуокись углерода (углекислый газ,  $\text{CO}_2$ ), пропан, бутан, фреоны, которые по свойствам сходны с хлорпроизводными метанового ряда, гексаном, диэтиловым эфиром, ацетоном, метанолом, другими жидкостями, широко используемыми в практике экстрагирования. Не каждый из них обладает тонкой селективностью. Так, например, жидкий пропан способен хорошо извлекать лишь неразделяемую смесь жирных и эфирных масел [12].

Диапазон экстрагируемых веществ может быть расширен за счет использования других сжиженных газов с высокой электрической проницаемостью таких, как окись этилена, аммиак, хлористый метил [13, 22, 25].

Для извлечения биологически активных и других веществ наиболее часто применяют сжиженный газ  $\text{CO}_2$ , являющийся дешевым, доступным, безвредным, химически индифферентным к извлекаемому комплексу экстрагентом. Это — бесцветная, легко подвижная жидкость, вязкость которой в 14 раз меньше вязкости воды,

в 5 раз — этилового спирта, в 4 раза — фреона-142. Такие свойства сжиженного  $\text{CO}_2$  выделяют его как экстрагент с наилучшими диффузионными свойствами.

Температура кипения сжиженного  $\text{CO}_2$  в зависимости от давления насыщенных паров лежит в пределах от  $-56,6$  до  $+31^\circ\text{C}$ , что создает широкий диапазон регулирования низкотемпературной отгонки  $\text{CO}_2$  из экстрактов практически без остатка. Это свойство позволяет быстро удалять газ из вытяжек уже при незначительном температурном воздействии и сохранять извлекаемые вещества в нативном состоянии.

Малые значения теплоты парообразования (конденсации) указывают на сравнительно малые энергозатраты, требуемые на испарение и конденсацию растворителя при использовании его в технологическом цикле.

В табл. 2 приведены некоторые термодинамические и физические свойства сжиженного  $\text{CO}_2$ .

В химическом отношении сжиженный  $\text{CO}_2$  — прочное и инертное вещество, проявляющее полную химическую индифферентность по отношению к перерабатываемому сырью, извлекаемым веществам, конструкционным материалам аппаратуры. Он пожаро- и взрывобезопасен. К сожалению, не все сжиженные газы обладают этими свойствами.

Количественный выход действующих веществ при извлечении сжиженными газами может достигать 88—98% [24], что, как правило, выше, чем у известных способов экстрагирования: мацерации, перколяции, отгонки паром и т. д.

Накопленные экспериментальные данные позволяют составить представление о кинетике процесса, влиянии температуры и гидродинамических условий, внутренней структуры частиц растительного сырья и других факторов как на ход массопередачи, так и на качественный состав получаемых экстрактов.

Общие закономерности экстракции сжиженными газами изучены на сырье с различной морфолого-анатомической характеристикой. В настоящее время получено около 100 различных экстрактов из растительного сырья, различной гистологической структуры: травы и корней с корневищами валерианы лекарственной; листьев лавра и крапивы; плодов кориандра, фенхеля, душистого перца; цветов ромашки аптечной, календулы; бутонов гвоздики; травы полыни таврической; шишек хмеля, зверобоя, ты-



**Таблица 2. Термодинамические и физические свойства сжиженного CO<sub>2</sub> на линии насыщения**

Температура, °С	Давление, Мн/м <sup>2</sup>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Общая теплота парообразования, кДж/кг	Вязкость, н×с×/м <sup>2</sup> ·10 <sup>-7</sup>
31,0	74,96	463,9	0,000	3220
30,0	73,34	596,4	63,01	4300
25,0	65,59	705,8	119,45	5410
20,0	58,46	770,7	155,33	6330
15,0	51,93	817,9	180,33	7210
10,0	45,95	858,0	201,35	8135
5,0	40,50	893,1	219,18	9160
0,0	35,54	924,8	235,01	10280
-5,0	31,05	953,8	249,12	10866
-10,0	26,99	980,8	261,72	11310
-15,0	23,34	1006,1	273,24	11735
-20,0	20,06	1029,9	283,83	12070
-25,0	17,14	1052,6	293,67	12414
-30,0	14,55	1072,2	303,01	12774
-35,0	12,26	1094,9	311,97	—
-40,0	10,25	1115,0	320,64	—
-45,0	8,49	1134,5	329,05	—
-50,0	6,97	1153,5	337,30	—
-55,0	5,66	1172,1	345,42	—
-56,6	5,28	1177,9	348,02	—

сячелистника, мускатного цвета; семян кардамона, сельдерея, корневищ аира, имбиря, других лекарственных и ароматических растений. Основными показателями, характеризующими как количественную, так и качественную сторону, были: суммарный выход экстракта, жирных и эфирных масел, неомыляемых и омыляемых веществ, сесквитерпеноидов, карбонильных соединений, спиртов, углеводов, органических, свободных жирных кислот, витаминов и т. д., т. е. тех основных компонентов, которые входят в состав обычных экстрактов исследуемых растений. В литературе приведены основные физико-химические показатели экстрактов из лекарственного ра-

стительного сырья, полученных экстрагированием сжиженным  $\text{CO}_2$  [6, 7, 8, 11, 29, 30].

Сравнивая экстракты, полученные с помощью  $\text{CO}_2$ , с экстрактами, полученными паровой отгонкой (15), можно отметить следующее. Как правило, экстракты, полученные экстрагированием  $\text{CO}_2$ , имеют окраску более темных тонов с тенденцией к коричневому, меньшую плотность и показатель преломления, большое значение кислотных чисел, особенно экстракты, полученные из листьев, стеблей, корней и корневищ растений, что, по-видимому, связано с энзиматическими процессами, протекающими в сырье при нарушении процесса сушки или длительном хранении. В жиросодержащих фракциях экстрактов, полученных экстрагированием  $\text{CO}_2$ , преобладают сложные эфиры и эфиры неглицеридного характера, поэтому отмечаются высокие значения эфирного числа экстрактов.

Наличие труднорастворимых жирных, а также эфирных масел определяет плохую растворимость экстрактов, полученных с помощью  $\text{CO}_2$ , в спиртах низкой концентрации. Детальное изучение химического состава отдельных фракций экстрактов, полученных с помощью  $\text{CO}_2$ , показало, что в нежировой части их содержатся 0,4—50% омыляемых веществ, в том числе от 0,9 до 20% фенолов; и 15—82% неомыляемых веществ, в том числе карбонильных соединений — 3—30%, спиртов — до 30%, углеводов — 0,1—27%, а также прочие соединения в различных количествах.

Хроматографический, химический, структурный анализ полученных с помощью сжиженных газов нативных препаратов и отдельных веществ указывают на сохранность их физико-химических свойств.

Сжиженные газы как растворители обладают двойственными свойствами. Так, сжиженный  $\text{CO}_2$  при низких концентрациях (до 40%) оказывает сильное гомогенизирующее действие почти на любую пару частично смешивающихся жидкостей. При высоких концентрациях (70—80%) он уменьшает растворимость веществ. Указанные свойства в зависимости от концентрации растворителя позволяют вести экстракцию самых разнообразных химических групп биологически активных веществ.

Сжиженные газы хорошо извлекают жирные и эфирные масла, свободные органические кислоты, жирорас-

творимые витамины и провитамины, каротиноиды, токоферолы, группу витамина F, флавоноиды, сложные фенолоспирты, сесквитерпены, производные антрацена, валтраты, горькие вещества, фитогормоны, некоторые алкалоиды, хуже извлекаются гликозиды, растительные смолы, воска, жироподобные вещества, водорастворимые балласты и некоторые другие соединения [20, 13, 10, 23, 14, 36, 37].

Большинство извлечений, полученных с помощью сжиженных газов, отличаются от экстрактов, приготовленных классическими методами, повышенным содержанием жирорастворимых веществ, что отражается на их физических показателях. Так, растворимость полученных с помощью  $\text{CO}_2$  экстрактов хмеля, зверобоя, ромашки с уменьшением содержания спирта падает, экстрактов календулы, тысячелистника — возрастает, а экстракт валерианы значительно отличается от обычного экстракта. Это маслянистая подвижная жидкость, темно-зеленого цвета,пряно-жгучего вкуса. Экстракт валерианы нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте и эфире [22].

Процесс извлечения различных веществ из лекарственного сырья (в случае использования сжиженных газов) на основных технологических стадиях (экстракции и дистилляции) ведется на относительно низком температурном уровне. Это исключает окислительные процессы во время извлечения биологически активных веществ. Поэтому полученный экстракт может быть использован как исходное сырье для конструирования новых оригинальных лекарственных препаратов, содержащих определенную группу действующих веществ переработанного растения и как составная часть уже известных лекарственных композиций. Тем не менее полученные экстракты за редким исключением все же не могут заменить уже существующие экстракты (густые или жидкие), широко используемые в практике химико-фармацевтического и аптечного производства для изготовления стандартных лекарственных форм. В извлечениях, полученных сжиженным газом, отсутствуют отдельные экстрактивные вещества и компоненты, придающие определенные вкусовые, органолептические, фармакологические свойства — качества, отличающие один лекарственный препарат от другого. Будучи разведенными спиртом или водно-спиртовыми растворами, такие экстракты нередко приобретают специфический запах и

вкус. Это объясняется тем, что каждый из сжиженных газов в отдельности обладает характерной особенностью. Один (пропан) извлекает одну группу веществ, например пряноароматическую (эфирные масла), другой (жидкая двуокись углерода) проявляет полное отсутствие селективных свойств в отношении полифенолов, гликозидов, алкалоидов [12, 13].

С целью сохранения основных фармакологических показателей, количественного и качественного состава лекарства, соответствующего стандартному, но приготовленного из экстрактов, полученных сжиженными газами, предложено несколько приемов их обработки. Так, применение смеси растворителей на основе сжиженных газов позволяет получить экстракты комплексного состава, включающие мягкие и твердые смолы в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот, терпены, антоцианы, катехины, другие биологически активные вещества, присутствующие в исходном экстрагируемом сырье [12].

Однако в технологическом аспекте возникает ряд трудностей, связанных как с физико-термодинамическими свойствами самих газов, так и с аппаратурным оформлением процесса, подбором материала для оборудования, строгим соблюдением техники безопасности и т. д.

Существует и иная схема получения экстрактов—аналогов галеновых препаратов. Как известно, после экстрагирования, например, углекислотой в шроте сохраняются почти все водорастворимые вещества. Такое отработанное сырье дополнительно экстрагируют водой, водно-спиртовым раствором или другим соответствующим растворителем, а затем полученную вытяжку для сохранения термолабильных соединений упаривают под вакуумом. Конечный продукт получают путем смешивания в соответствующих рассчитанных пропорциях экстракта, полученного с помощью сжиженного газа, упаренной вытяжки и спирта требуемой концентрации [18].

В связи с тем что большинство экстрактов, полученных с помощью сжиженных газов, ограниченно смешиваются с водой и водно-спиртовыми растворами, целесообразно получать их эмульсии с помощью бентонитов, поверхностно-активных веществ (дистеарат сахарозы) или путем энергичного перемешивания, например ультразвуком [19]. Добавление в эмульсию таких вспомогательных веществ, как альгинат-натрия, камеди, агар-агар, пектины и др., позволяет в 2—6 раз удлинить сроки ее

хранения, т. е. дает возможность делать внутриаптечные заготовки. Если необходимо получить небольшие концентрации экстракта в водных растворах, то это целесообразно делать, используя технологические приемы, аналогичные получению ароматных вод из эфирных масел (экстракт предварительно растирают с тальком, бентонитом или сахаром).

При изготовлении лекарственных форм, например таблеток, следует проводить выбор вспомогательных веществ с учетом физико-химических свойств полученного продукта. Так, в связи с тем, что в экстракте валерианового корня, полученном с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$ , содержится большое количество изовалериановой кислоты (до 15,3%) и валтратов (до 20%), при изготовлении таблеток не рекомендуется использовать магний карбонат основной как наполнитель. Его щелочные свойства могут вызвать нейтрализацию изовалериановой кислоты и разрушение валтратов — веществ, очень чувствительных к воздействию щелочей и кислот. При использовании индифферентных веществ в качестве наполнителей получают таблетки, удовлетворяющие требованиям ГФХ. В настоящее время разработана технология получения таблеток экстракта валерианы, полученного с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$ , по следующей прописи: экстракта валерианы 0,022 г, сахара 0,46 г, крахмала 0,003 г, талька 0,015 г (из расчета на 1 таблетку).

Сахар в виде пудры тщательно смешивают с экстрактом валерианы. Смесь увлажняют 5% крахмальным клейстером, гранулируют и сушат при температуре 30°C в течение 2 ч. Гранулят повторно протирают через сито, обсыпают тальком и таблетуют. Доза экстракта валерианы в таблетке соответствует 1 г валерианового корня.

В практике химико-фармацевтических производств использование экстрактов, полученных с помощью сжиженных газов, возможно в различных технологических стадиях и процессах.

Учитывая высокую концентрацию биологически активных веществ в экстракте, выгодно такие экстракты вводить в подготовленную массу сырья аэрозольным способом, например нанося аэрозоль на гранулят. Преимущество внесения экстрактов таким образом заключается в том, что они равномерно распределяются по объему или поверхности продукта в нужной дозировке.

Это достигается путем регулирования размера факела распыла или дисперсностью капелек аэрозоля. Одним из наиболее рациональных и современных способов использования экстрактов, полученных с помощью сжиженных газов, в составе лекарственных форм является изготовление микрокапсул (спансул), микродраже. Они представляют собой капельки жидкой фазы с одним или несколькими компонентами, покрытые эластичной пленкой полимеров желатина, модифицированного крахмала или целлюлозы (этил- и метилпроизводных), камедей, пектина, поливинилового спирта и т. д. Такие микрокапсулы имеют размер от 0,5 до 6000 мкм при толщине оболочки 0,5—200 мкм. В виде микродраже инкапсулируются в настоящее время различные лекарственные, витаминные, ферментные препараты, эфирные масла.

Существует несколько вариантов процесса изготовления микродраже. Процесс изготовления микродраже, как правило, состоит из нескольких стадий [6, 19]. Например, экстракт эмульгируют в водном растворе желатина при подобранных параметрах температуры и рН среды (с целью получения твердых капсул), переводя желатин в нерастворимую форму, благодаря чему он в виде мельчайших частичек фиксируется вокруг частички экстракта. Находящиеся внутри капли эмульсии частицы желатина всплывают, образуя основу микродраже в виде крепкой сферической пленки. После окончательного формирования слоя капсулы отделяют от раствора и высушивают. Полученные микродраже можно использовать в виде сыпучего легкодозированного порошка для производства таблеток, суспензии [32, 34, 35]. Экстракты, полученные с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$ , длительное время сохраняют физико-химические свойства в составе любой лекарственной формы, при этом устраняется потеря легколетучих веществ.

Основная масса экстрактов из лекарственного сырья, полученных с помощью сжиженных газов, оказывает губительное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов. Найдено, что в концентрации 250—500 мкг/мл экстракты из корней аира болотного и листьев лавра благородного, полученные с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$ , угнетают рост стафилококков и спорообразующих бактерий, а смесь экстрактов лаврового листа и кориандра приводит к полной задержке роста кокковых, кишечнотифозных микробов, спорообразующих бактерий [6, 31].

Экстрактом валерианы можно успешно лечить больных с кандидозами ротовой полости [29].

Выявленные антибактериальные свойства экстрактов, полученных экстракцией сжиженным  $\text{CO}_2$ , открывают новые возможности использования их и как природных консервантов, особенно для жидких лекарственных форм, предназначенных для длительного хранения. Подбирая композиции экстрактов, можно на длительное время блокировать развитие микрофлоры в жидкостях. Получение экстрактов из лекарственного растительного сырья с помощью сжиженных газов выгодно экономически, так как этот способ экстракции дает возможность получать достаточно концентрированные препараты с относительно небольшой стоимостью. Так, полученные в условиях промышленного производства с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$  экстракты ориентировочно стоят ( в рублях за 1 кг): айра болотного — 32, аниса обыкновенного — 35, дягиля аптечного — 95, лапчатки прямостоячей — 127, тмина обыкновенного — 55, укропа душистого — 80 [6]. Следует учитывать тот факт, что оставшийся после экстракции шрот является полноценным источником многих биологически активных веществ. Это важно с точки зрения комплексного использования сырья и охраны природных растительных ресурсов, особенно с ограниченным ореолом их распространения.

К сожалению, пока не проводились работы по использованию сжиженных газов как экстрагентов для извлечения отдельных биологически активных веществ из сырья животного (семенников, желез внутренней секреции, различных органов и тканей, пантов), микробиологического происхождения, продуктов жизнедеятельности насекомых.

### **Кинетика массопереноса при экстрагировании сжиженными газами**

Экстрагирование биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья сжиженными газами математически описывается уравнением [24]:

$$\lg \frac{x_n}{x} = \frac{k}{2,3} m^{n\tau} + b, \quad (2)$$

где  $x_n$ ;  $x$  — начальная и текущая концентрации извлекаемых веществ в сырье (%), характеризующие наклон

Т а б л и ц а 3. Значения коэффициентов, характеризующих процесс экстракции сжиженными газами

Название растительного сырья	Название экстрагируемого вещества	Название экстрагента	Значения коэффициентов		
			k	n	b
Гвоздика, соцветия	Эвгенол	CO <sub>2</sub>	6,343	0	0,441
Имбирь, корневища	Сесквитерпены	CO <sub>2</sub>	5,491	0	0,147
То же	Эфирные масла	Пропан	5,911	0	0,190
Кардамон, семена	» »	CO <sub>2</sub>	4,648	0,14	0,360
То же	» »	Пропан	6,387	0	0,300
Перец душистый, ягоды	Эвгенол, цинеол	CO <sub>2</sub>	4,238	0	0,238
Хмель, соплодия	Горькие вещества	CO <sub>2</sub>	1,469	0,07	0,250
То же	» »	Пропан	1,336	0	0,434
Анис звездчатый, плоды	Анетол	CO <sub>2</sub>	2,809	0	0,532
Перец черный горький	Пиперин	CO <sub>2</sub>	0,575	0	0,190
Кориандр, плоды	Линалоол	CO <sub>2</sub>	4,163	0,07	0,130
То же	Эфирные масла	Пропан	2,633	0	0,838
Мускатный орех	Пинен, камфен	CO <sub>2</sub>	7,068	0	0,300
Мускатный цвет	Камфен	CO <sub>2</sub>	7,068	0	0,300

Примечание. Приведены коэффициенты, характеризующие процесс экстракции, описываемой уравнением 2.



кривой экстракции,  $m$  — отношение экстрагента к внутреннему соку, кг/кг;  $\tau$  — время экстракции, с;  $n$  — показатель степени (от 0 до 1);  $k$  — коэффициент пропорциональности, величина, постоянная для данного сырья,  $b$  — свободный член, характеризующий извлечение веществ из открытых клеток и пор измельченного сырья; 2,3 — коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному. Для некоторых видов растительного сырья (источников биологически активных веществ), подвергнутого плющению (при 20°C) найдены коэффициенты уравнения экстракции сжиженными газами, которые приведены в табл. 3.

Обычно величина коэффициента скорости экстракции  $k$  для малоразрушенных клеток растительного сырья колеблется от 0,51 до 1,2.

Как видно из табл. 3, у эфиромасличного сырья, подвергнутого плющению, эта величина может достичь 7. Соотношение сырье—экстрагент  $m^n$  мало влияет на движущую силу процесса, так как вследствие изменения расхода экстрагента концентрация извлекаемых веществ в нем очень далека от насыщения и практически показатель степени при  $m$  равен 0,1—0,6, но чаще всего он равен 0. Учитывая это, уравнение 2 можно упростить до вида:

$$\lg \frac{x}{x_n} = \frac{k}{2,3} \tau + b \tag{3}$$

Обозначения те же, что и в уравнении 2.

Как видно из уравнения 3, процесс извлечения сжиженными газами мало чем отличается от обычного диффузионного массопереноса в системе, включающей твердое пористое тело (растительную клетку), а кинетика процесса характеризуется известными уравнениями нестационарной диффузии [1, 3]. Так, изотермическая многокомпонентная нестационарная диффузия отдельных веществ ( $a, b, \dots, n$ ) внутри клетки растительного сырья в направлении оси  $X$  описывается дифференциальным уравнением, в которое введены параметры сопротивлений  $R_{a1}, R_{b1}, \dots, R_{n1}$ , соответствующие частям диффундируемых компонентов и отражающие характер связи этих частей с твердой фазой:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = Da \sum_{i=1}^e \frac{\partial^2 C_{a_i}}{\partial x^2 (1 + R_{a_i})} + Db \sum_{i=1}^e \frac{\partial^2 C_{b_i}}{\partial x^2 (1 + R_{b_i})} +$$

$$\dots + D_n \sum_{i=1}^e \frac{\partial^2 C_{n_i}}{\partial x^2 (1 + R_{n_i})} \quad (4)$$

где  $C$  — концентрация смеси компонентов, %;  $C_{a_1}, C_{b_1}, \dots, C_{n_1}$  — концентрация отдельных частей компонентов, %;  $R_{a_1}, R_{b_1}, \dots, R_{n_1}$  — сопротивления, испытываемые отдельными компонентами в процессе их диффузионного массопереноса ( $\text{Па} \cdot \text{с}/\text{м}$ ),  $D_a, D_b, \dots, D_n$  — коэффициенты свободной молекулярной диффузии компонентов,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $\tau$  — время диффузии, с.

В уравнении величина коэффициента свободной молекулярной диффузии  $D$  характеризует скорость массопереноса в диффузионном подслое и клеточном соке. Его можно определить из уравнения Эйнштейна [25]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана (1,3805), Дж/К;  $T$  — абсолютная температура, °К;  $r$  — радиус диффундируемых частиц, м;  $\eta$  — вязкость жидкой среды,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ . Так как экстракция сжиженными газами проводится при избыточном давлении, то на практике для определения коэффициента свободной молекулярной диффузии  $D$  применим способ, когда диффузия осуществляется из одностороннего капилляра в большой объем растворителя [1]. Сущность этого способа сводится к следующему. Запаянные с одной стороны капилляры с внутренним диаметром 0,8 и длиной 40 мм (по три капилляра на образец) заполняются исследуемым экстрактом с помощью медицинского шприца. Капилляры взвешивают на аналитических весах и вычисляют  $q_n$  — начальное количество экстракта в капилляре (в г). Затем в вертикальном положении открытым концом вверх осторожно опускают капилляр в цилиндр, заполненный жидким газом. В течение всего периода температура должна поддерживаться в заданных параметрах. Через 87 ч капилляр извлекают, вновь взвешивают, определяют  $q_k$  — конечное содержание экстракта в нем после диффузии (в граммах).

Коэффициент свободной молекулярной диффузии выводится из уравнения:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=x} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D \tau}{4L^2} \right], \quad (6)$$

Таблица 4. Коэффициенты свободной молекулярной диффузии экстрактивных веществ экстрактов, полученных экстрагированием растительного сырья сжиженным CO<sub>2</sub>

Название лекарственного сырья	Коэффициент свободной молекулярной диффузии D×10 <sup>-9</sup> . м <sup>2</sup> /с
Корни с корневищами валерианы лекарственной	2,3
Трава валерианы лекарственной	0,3
Цветочные бутоны гвоздики	1,6
Цветочные бутоны гвоздики (экстрагированные ранее сжиженным CO <sub>2</sub> )	2,1
Цветочные бутоны гвоздики, не содержащие эвгенол	1,2
Плоды кориандра посевного	5,8
Листья крапивы двудомной	0,2
Листья лавра благородного	0,4
Трава полыни таврической	0,2

где C<sub>0</sub>, C — начальная и конечная концентрация диффундируемого вещества в капилляре, %; τ — время диффузии, с; L — длина капилляра, см; D — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с.

При большой величине τ уравнение (6) представляет собой быстро сходящийся ряд, где только первый член уравнения имеет значение. При условии, что m = 0 и

$$\frac{C}{C_0} = \frac{q_k}{q_n}, \text{ получим:}$$

$$\frac{q_k}{q_n} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4L^2}\right) \quad (7)$$

Отсюда после логарифмирования определяется значение коэффициента свободной молекулярной диффузии:

$$D = \frac{9,21L^2}{\pi^2 \tau} \left( \lg \frac{8}{\pi^2} - \lg \frac{q_k}{q_n} \right) \quad (8)$$

Как правило, значения D смесей органических веществ растительных экстрактов в сжиженных газах при 20°C (5,73 Мн/м<sup>2</sup>) имеет порядок 1 · 10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с и совпадает со значениями в других жидкостях, однако численная величина в силу меньшей вязкости жидкого газа больше, чем в обычных жидкостях. В табл. 4 приведены значения коэффициентов свободной молекулярной диффу-

зии  $D$  в сжиженном газе, экстрактивных веществ, извлекаемых из некоторых видов лекарственного растительного сырья, определенные капиллярным методом.

В процессе экстракции лекарственного сырья сжиженными газами необходимо учитывать также коэффициент внутренней диффузии  $D_{вн}$ , характеризующий скорость массопереноса внутри клеток (частиц), т. е. коэффициент массопроводности. Определяется  $D_{вн}$  по формуле:

$$D_{вн} = l^2 \frac{1 \cdot \pi \frac{E_1}{E_2}}{\pi^2 (\tau_2 - \tau_1)}, \quad (9)$$

где  $l$  — толщина кусочка сырья (лепестка), мм;  $E_1, E_2$  — относительные уменьшения содержания веществ в пластинке за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Формула (9) дает лишь приближенное значение коэффициентов внутренней диффузии отдельных веществ. Поэтому, более точное значение  $D_{вн}$  для каждого из компонентов можно определить по формуле:

$$D_{вн} = A D a_{вн} + B D b_{вн} + \dots + N D n_{вн}, \quad (10)$$

где  $D_{вн}$  — коэффициент диффузионной массопроводности (КДМ) для смеси компонентов;  $D a_{вн}, D b_{вн}, \dots, D n_{вн}$  — КДМ отдельных компонентов;  $A, B, \dots, N$  — текущее содержание компонентов в сырье (клетке). Каждый из членов этого уравнения нетрудно вычислить, если учесть, что:

$$D a_{вн} = \frac{D a}{1 + R_a}; \quad D b_{вн} = \frac{D b}{1 + R_b}; \quad \dots \quad D n_{вн} = \frac{D n}{1 + R_n}.$$

Сопротивление, оказываемое твердым телом (клеткой), соответственно для смеси компонентов экстрагируемых веществ  $R_1$  и для отдельных компонентов  $R_{a_1}, R_{b_1}, \dots, R_{n_1}$  в каждый момент времени  $d\tau_1$  проводимого процесса можно определить по соотношениям:

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} - 1; & R a_1 &= \frac{\operatorname{tg} \alpha_{a_1}}{\operatorname{tg} \alpha_{a_2}} - 1; \\ R b_1 &= \frac{\operatorname{tg} \alpha_{b_1}}{\operatorname{tg} \alpha_{b_2}} - 1; & R n_1 &= \frac{\operatorname{tg} \alpha_{n_1}}{\operatorname{tg} \alpha_{n_2}} - 1; \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\alpha_1, \alpha_{a_1}, \alpha_{b_1}, \alpha_{n_1}$  и  $\alpha_2, \alpha_{a_2}, \alpha_{b_2}, \alpha_{n_2}$  — углы наклона касательных к оси абсцисс для теоретической и экспериментальной кривых в точках, соответствующих одинаковому содержанию компонентов. Таким образом, для лю-

**Таблица 5. Значения коэффициентов внутренней диффузии суммы экстрагируемых веществ или основных компонентов экстрактов, полученных с помощью сжиженного CO<sub>2</sub> при разных температурах**

Названия исходного растительного сырья и основного экстрагируемого вещества	Значения коэффициентов $D_{вн} \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре (°C)			
	0	10	20	30
Тмин посевной (сумма веществ)	0,65	1,20	1,41	0,95
Бasilik эвгенольный (сумма веществ)	0,12	0,35	0,45	0,41
Гвоздика (эвгенол)	0,10	0,27	0,39	0,35
Фенхель (анетол)	0,29	0,30	0,20	0,11
Укроп пахучий (карвон)	0,01	0,10	0,09	0,05
Анис обыкновенный (анетол)	0,03	0,09	0,05	0,03

бого момента времени коэффициент внутренней диффузии  $D_{вн}$  (т. е. общий коэффициент массопроводности) многокомпонентной смеси внутри твердых пористых тел (частицы растительного сырья), является суммирующей характеристикой, отражающей влияние коэффициентов молекулярной диффузии отдельных компонентов смеси ( $D_a, D_b, \dots, D_n$ ), сопротивлений со стороны твердой фазы переносу отдельных компонентов ( $R_a, R_b \dots R_n$ ) и текущего содержания компонентов ( $A, B, \dots, N$ ) в твердом теле [1].

Как правило, значения  $D_{вн}$  на несколько порядков меньше, чем значения коэффициентов  $D$ , характеризующих свободную молекулярную диффузию, что обусловлено сопротивлением внутри твердой фазы, а также во многом зависит от размера частиц сырья, от температуры. В табл. 5 приведены значения коэффициентов  $D_{вн}$  в зависимости от температуры, изменяющейся в пределах от 0 до 30°C.

### **Влияние отдельных факторов на процесс извлечения сжиженным газом**

Для каждого исследуемого класса соединений, независимо от вида сырья, существуют единые условия, в которых возможно наиболее полное извлечение или фор-

мирование экстрактов заданного качества с преобладанием в их составе того или иного вещества. В основе экстракции сжиженными газами лежат диффузионные процессы, где скорость суммарного массопереноса определяется величинами коэффициентов диффузии на каждом этапе, иначе говоря, зависит от их диффузионных сопротивлений. Общее сопротивление массопереносу ( $R_{\text{общ}}$ ) складывается из внутреннего сопротивления ( $R_{\text{внутр}}$ ), сопротивления диффузионного слоя (подслоя) ( $R_{\text{диф. сл.}}$ ) и конвективного сопротивления ( $R_{\text{конв.}}$ ):

$$R_{\text{общ}} = R_{\text{внутр}} + R_{\text{диф. сл.}} + R_{\text{конв.}} \quad (12)$$

Величины  $R_{\text{диф. сл.}}$  и  $R_{\text{конв.}}$  (второй и третий этапы экстракции) невелики и зависят от гидродинамических условий среды. На эффективность же экстракции на первом этапе решающее значение имеют вязкость экстрагента, температура, внутренняя структура, размер частиц экстрагируемого материала, другие факторы. Таким образом, скорость суммарного массопереноса определяется совокупностью многих условий, знание и целенаправленное использование которых позволяет оптимизировать экстракционный процесс в требуемом направлении. Физические свойства растворителей такие, например, как вязкость, оказывают большое влияние на диффузионный процесс и в частности на внутреннее сопротивление, уменьшая или увеличивая его.

Сжиженные газы, обладая низкой вязкостью (на 1—2 порядка меньше, чем у спирта и воды), хорошей смазывающей и проникающей способностью, в большей степени, чем другие жидкие растворители влияют на скорость диффузии и растворимость внутриклеточного содержимого.

Эта зависимость может быть объяснена тем, что с уменьшением значения вязкости пропорционально увеличивается коэффициент диффузии в уравнении Эйнштейна [21, 23].

Другие термодинамические параметры растворителя (его температура и давление при экстракции растительного сырья жидкой углекислотой в состоянии насыщения) в значительной степени определяют химический состав и количественный выход извлечений. Влияние этих факторов на процессы экстракции органическими экстрагентами (бензином, гексаном), например, растительных масел, изучено довольно хорошо.

Графически зависимость повышения эффективности экстракции от роста температуры процесса, когда ускоряется тепловое движение молекул и снижается вязкость жидких компонентов системы, как известно, выражается в экспоненциальном виде. Тем не менее имеющиеся данные могут быть лишь частично отнесены к экстракции, например, жидкой углекислотой, так как здесь процесс протекает в области близкой к критической точке при давлении, равном 74,9 ат ( $75,9 \times 10^5$  н/м<sup>2</sup>), температуре 31,1°С (давление в системе в состоянии насыщения определяется температурой процесса).

Исходя из известного положения термодинамики, что критическая точка бинарной смеси характеризуется превращением в нуль первой и второй производных от химических потенциалов компонентов и что они являются движущей силой изотермической молекулярной диффузии, предпочтительно значительное замедление процесса экстракции в этой точке. Градиент концентрации компонента в критической точке бинарного раствора не сопровождается градиентом химического потенциала, так как здесь изменяется энергия активации процесса, а диффузия прекращается.

Применение сжиженного СО<sub>2</sub> в качестве растворителя позволяет проводить процесс экстракции и дистилляции мицеллы в зоне температур от -40 до +31°С.

Наибольший выход экстрактивных веществ отмечается в диапазоне температур от -10 до +25°С. Максимумы выхода экстракта для каждого вида сырья при одних и тех же термодинамических условиях не совпадают. Это указывает на то, что растворимость, а также коэффициенты диффузии индивидуальных компонентов, входящих в состав экстракта, изменяются в зависимости от температуры и давления неодинаково. Так, для получения максимального количества эвгенола процесс экстракции из бутонов гвоздики следует вести при 0°С, α-кислоты из хмеля — при +10°С, карбонильных соединений из семян укропа — в интервале температур от +10°С до +25°С, витамина К<sub>1</sub> и каротиноидов из листьев крапивы двудомной — при +20°С, изовалериановой кислоты из корней и корневищ валерианы и тауремизина из полыни таврической — при +25°С.

В области отрицательных температур может отмечаться уменьшение выхода экстрактивных веществ за счет перехода отдельных экстрагируемых компонентов

в твердое состояние. Это хорошо иллюстрирует рис. 2, где показано уменьшение выхода экстракта при экстрагировании семян укропа сжиженным  $\text{CO}_2$  в области низких температур. С понижением температуры возрастает «избирательная способность» сжиженных газов по отношению к эфирному маслу. Так, при экстракции семян кориандра при  $-40^\circ\text{C}$  эфирное масло в извлечении от-

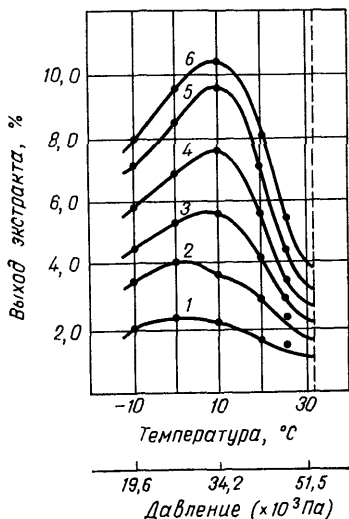


Рис 2. Зависимость выхода экстракта из семян укропа от температуры и давления при разной продолжительности экстракции сжиженным  $\text{CO}_2$ . Кривые 1—6 обозначают соответственно 2 мин, 7 мин, 22 мин, 50 мин, 90 мин, 140 мин.

сутствует, экстрагируется только жирное масло, а при экстрагировании при  $+20^\circ\text{C}$  в экстракте присутствуют оба компонента.

Зависимость между выходом экстракта из сырья и температурой процесса имеет экспоненциальный характер и описывается для случая извлечения веществ, например из хмеля эмпирическим уравнением вида [1]:

$$y = aT^b e^{ct}, \quad (13)$$

где  $y$  — выход экстракта из сырья, %;  $T$  — температура процесса,  $^\circ\text{K}$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — эмпирические коэффициенты,  $e$  — основание логарифма.

Таким образом, изменение термодинамического параметра растворителя является одним из действенных средств селективной, с регулируемым компонентным составом, экстракции.



Любой производственный процесс эффективен, если он непродолжителен.

Однако при экстрагировании сжиженными газами процесс исчерпывающего извлечения, как правило, ускоряется незначительно и заканчивается через 3—10 ч, что объяснимо малой скоростью внутренней диффузии веществ. Поэтому актуален вопрос оптимизации и этой стадии.

При проточном экстрагировании со скоростью, соответствующей свободному протеканию растворителя через экстрагируемое сырье, выход извлекаемых веществ при прочих равных условиях может быть увеличен в  $1\frac{1}{2}$ —3 раза и сокращен во времени в результате уменьшения размера частиц растительного сырья. В целях интенсификации процесса в промышленных условиях используются мелкоизмельченные листья, цветы, трава, плоды, корни растений с максимально разрушенной структурой. Рациональная степень мелкости, дающая оптимальный выход веществ, равна 0,25—0,5 мм.

Так, при размерах частиц сырья 0,25 мм выход экстрактивных веществ из листьев крапивы составляет 99,89%, из корней валерианы — 79,96%. При измельченности сырья до 1 мм выход экстрактивных веществ соответственно равен 41,75% и 58,53% [11, 28].

На рис. 3 на примере получения нативного суммарного экстракта травы валерианы лекарственной с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$  показано в динамике влияние степени мелкости сырья на эффективность экстракции. Максимальный выход суммы экстрактивных веществ сырья с размером частиц до 0,5 мм.

### **Измельчение сырья сжиженным газом**

На количественный выход экстрактов, получаемых с помощью сжиженного  $\text{CO}_2$ , существенное влияние оказывает способ подготовки лекарственного растительного сырья к экстракции, т. е. способ его измельчения.

В связи с внедрением в практику фармацевтических предприятий производства с помощью сжиженных газов препаратов, содержащих биологически активные вещества, витамины, эфирные масла и т. д., появился принципиально новый способ измельчения, отличающийся от изрезывания, раздавливания, истирания, раскалывания и других тем, что деформация сырья осуществляется

взрывом (деформацией на расстоянии). Он основан на способности сжиженных газов при нормальных условиях весьма быстро испаряться из всего объема обрабатываемого сырья [5].

Если цельное или крупноизмельченное суховоздушное сырье с частицами размером 2—3 см поместить в герметическую камеру температурой 18—25°C и подать в камеру сжиженный газ под давлением 5,8—6,0 Мн/м<sup>2</sup>, то по прошествии 1/2—3 мин сырье полностью будет пропитано этим растворителем.

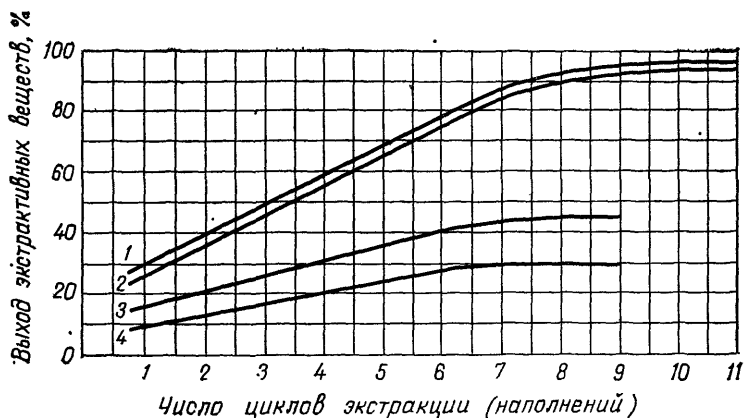


Рис. 3. Выход экстрактивных веществ из травы валерианы лекарственной в зависимости от степени мелкости сырья.

1 — до 0,25 мм; 2 — 0,25—0,5 мм; 3 — 0,5—1 мм; 4 — 1—3 мм.

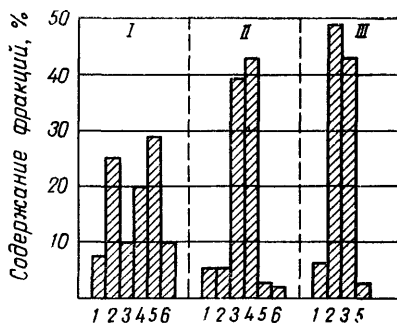
Если с помощью специального клапана давление в камере резко сбросить до атмосферного, то в результате интенсивного испарения сжиженного газа из сырья образуется разность давлений внутри частиц (твердой фазы) и их поверхностью (с поверхности испарение протекает быстрее). В результате резкого изменения удельных объемов жидкости и пара (в 4260 раз) кусочки сырья как бы «взрываются» изнутри, распадаясь на более мелкие фрагменты. Такому измельчению способствуют также образование в порах и трещинах сырья кристалликов льда из водяных и уголекислотных паров, сконденсированных в местах пористости, что также способствует увеличению удельного объема сырья.

Метод измельчения «взрывом» особенно выгодно использовать при обработке ценного, легкопылящего (за-

трудняющего технологический процесс), обугливающегося сырья.

В некоторых случаях только этим способом можно получить готовый продукт, отличающийся во всех отношениях лучшими свойствами, чем при измельчении другими способами. Например, при измельчении морской капусты заводским способом содержание частиц размером 1—3 мм достигает 59,4%, с помощью миксера ПТ-1 — 82%, а «взрывом» — 99%, причем большинство частиц имели размеры до 1 мм. На рис. 4 представлены

Рис. 4. Гистограммы ситового анализа сырья, измельченного различными способами. I — в заводских условиях; II — с помощью миксера ПТ-1; III — взрывом CO<sub>2</sub>. Частицы размерами: 1 — менее 0,25 мм; 2 — 0,25 — 0,5 мм; 3 — 0,5 — 1 мм; 4 — 1—2 мм; 5 — 2—3 мм; 6 — потери.



результаты ситового анализа порошка морской капусты, полученной по заводскому регламенту (ВТУ-завод), с помощью миксера ПТ-1 в лабораторных условиях и «взрывом» сжиженной углекислотой [5].

Сырье, измельченное в заводских условиях, имеет темно-бурый или черный цвет, в изломе сероватый, частицы с рваными, острыми краями. При «взрыве» — это порошок светло-бурого цвета с серыми прожилками, с округлыми краями, в основном монодисперсного состава. Под микроскопом в таком порошке на фоне большого количества микропор и капилляров просматриваются вскрытые клетки и межклеточные структуры. В отдельных местах видны обрывки клеточных оболочек, эпидермиса и частиц содержимого клеток.

Дисперсность сырья, полученного «взрывом», регулируется режимом пропитки и скоростью сброса давления, т. е. скоростью сброса испарения  $u$ , которая находится по формуле:

$$u = \frac{GS}{p_0(p_n - p)}, \quad (14)$$

где  $G$  — постоянная величина для взятого сырья,  $S$  — площадь свободной поверхности жидкости,  $m^2$ ;  $p_n$  — давление насыщенного пара,  $p$  — давление паров жидкости над ее свободной поверхностью,  $p_0$  — внешнее барометрическое давление, Па.

Как видно из формулы 14, количество испарившейся жидкой углекислоты за 1 с зависит от внешнего давле-

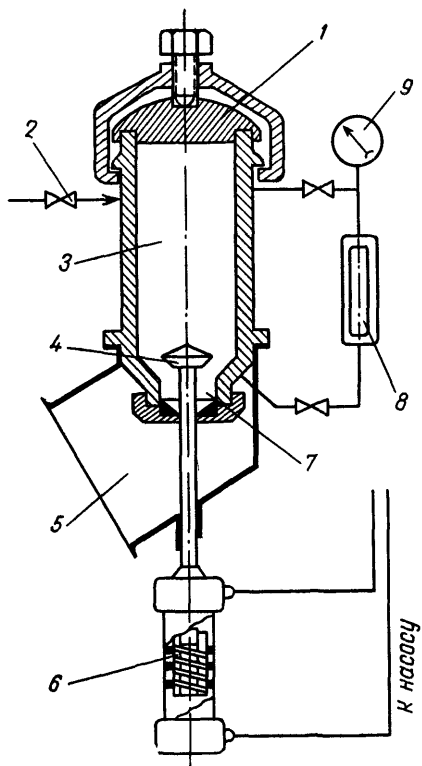


Рис. 5 Установка для взрывного разрушения растительного сырья сжиженным газом. Объяснения в тексте.

ния и движения газообразной фазы над свободной поверхностью жидкости.

Общий вид установки для взрывного разрушения лекарственного растительного сырья приведен на рис. 5. Основной частью установки является камера (3) высокого давления, оборудованная быстрозъемным затвором (1), клапаном (4), перекрывающим отверстие с уплотнением (7), указателем уровня жидкости (8), манометром (9), вентилем (2). Клапан (4) с помощью гидропри-

вода связан с силовым гидроцилиндром (6). С помощью золотникового устройства и шестеренного насоса (на рисунке не обозначен) в гидропривод подается рабочая жидкость (веретенное масло) под давлением  $8,0 \text{ Мн/м}^2$ . Контроль уровня сжиженного  $\text{CO}_2$  в камере производится с помощью указателя уровня (8), а давление паров  $\text{CO}_2$  измеряется манометром (9). Снятие давления в камере осуществляется за счет быстрого открытия клапана (4) путем подачи рабочей жидкости в силовой гидроцилиндр под поршень. В момент нажатия поршня на шток происходит «подрыв» клапана (4) в гнезде (7), что мгновенно приводит к снижению давления в камере (3). Разрушенное сырье после обработки удаляется из камеры (3) вместе с парами  $\text{CO}_2$  через патрубок (5) в сборник.

Новый способ измельчения лекарственного растительного сырья не всегда приемлем. Это зависит от многих факторов, в том числе и от морфолого-анатомического строения сырья.

Было проведено сравнительное изучение влияния различных факторов и способов измельчения растительного сырья на эффективность экстракции [1]. В качестве модельного сырья исследовались почки гвоздики, шишки хмеля и трава с соцветиями ромашки аптечной.

Измельчение различного по характеру внутренней и внешней структуры растительного сырья осуществляли плющением, ударным и взрывным способами.

Плющение проводилось на лабораторном однопарном вальцовом станке (диаметр валков 180 мм, скорость вращения валков 13—15 об/с). Ударное измельчение осуществлялось на измельчителе РТ-1 (скорость вращения ножей 840 об/с). Взрывное измельчение проводили на вышеописанной установке.

Для каждого вида сырья в процессе измельчения достигалась соизмеримая дисперсность частиц, которая регулировалась для ударного измельчения временем воздействия 60—300 с, для взрывного — временем пропитки растворителем 30—180 с. Время выдержки экстрагируемого материала в каждом сборнике с растворителем для гвоздики и хмеля составляло 2, 5, 15, 28, 40, 50 мин, для ромашки — 2, 5, 15, 28, 40 мин. За первоначальное содержание  $\text{CO}_2$  экстракта в сырье принимались данные исчерпывающей экстракции, проводимой в течение 12 ч. С помощью кривых экстракции (рис. 6),

**Таблица 6** Влияние способа измельчения лекарственного растительного сырья на эффективность его экстракции [1]

Название сырья, способ его разрушения и средний размер частиц ( $r_{cp}$ , мм или $l_{cp}$ , мм)	Сопротивление (R), Н·с/м	Коэффициент диффузионной массопроводности, $D_{вн} \cdot 10^{-10}$ , м <sup>2</sup> /с	Содержание экстрактивных веществ в сырье ( $q_0^1$ ), %
<b>Гвоздика</b>			
Неизмельченное сырье ( $r_{cp}=2,5$ )	16673	0,009	87,0
Ударное измельчение ( $r_{cp}=0,79$ )	4498	0,037	43,5
Взрывное измельчение ( $r_{cp}<0,82$ )	4613	0,035	26,0
<b>Измельчение плouщением</b>			
(лепесток) ( $l_{cp}=0,15$ )	20991	0,008	12,0
То же ( $l_{cp}=0,31$ )	1590	1,030	15,0
» » ( $l_{cp}=0,42$ )	1752	0,093	9,5
» » ( $l_{cp}=0,50$ )	2065	0,079	24,0
<b>Хмель</b>			
Неизмельченное сырье ( $l_{cp}=0,6$ )	1228	1,23	51,0
Ударное измельчение ( $r_{cp}=2,5$ )	45,2	33,62	37,0
Взрывное измельчение ( $r_{cp}=2,7$ )	23,7	63,97	35,0
Измельчение плouщением ( $l_{cp}=0,5$ )	1641	0,92	48,0
<b>Ромашка аптечная</b>			
Неизмельченное сырье ( $r_{cp}=0,41$ )	54,7	0,45	82,0
Ударное измельчение ( $r_{cp}=0,32$ )	39,0	0,64	80,0
Взрывное измельчение ( $r_{cp}=0,36$ )	6,0	4,22	50,0
Измельчение плouщением (лепесток) ( $l_{cp}=0,25$ )	36,0	0,69	59,5

описываемых уравнением  $q/q_0 = f(\tau)$  при различных способах измельчения сырья, для конечной стадии процесса были вычислены: сопротивления ( $R$ ) твердой фазы, оказываемые экстракции веществ при их содержании в сырье, равном  $q_0^1$  и соответствующие им коэффициенты диффузионной массопроводности ( $D_{вн}$ ). Полученные данные представлены в табл. 6.

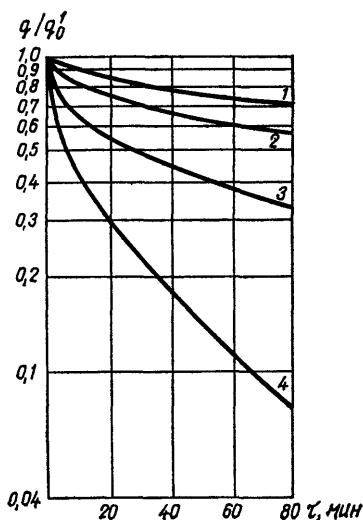


Рис 6 Кривые зависимости степени истощения сырья ( $q/q_0^1$ ) от времени ( $\tau$ ) экстракции цветочной осыпи ромашки аптечной при различных способах ее измельчения  
 1 — неизмельченное сырье, 2 — ударное измельчение (0,3 мм), 3 — плющение (0,25 мм); 4 — взрывное измельчение (0,36 мм)

Анализ кривых экстракции (рис. 6) и данных табл. 6 показывает, что разрушение клеточной структуры растительного сырья перед экстрагированием сжиженными газами — важнейшее условие проведения процесса. Для неизмельченного сырья характерны небольшие значения  $R$ ,  $q_0^1$ , наименьшая величина  $D_{вн}$ .

Взрывной способ измельчения предпочтителен для хмеля и ромашки аптечной. При этом отмечается значительное уменьшение диффузионного сопротивления  $R$ , содержания трудноизвлекаемых экстрактивных веществ  $q_0^1$ . После полуторачасового настаивания отмечается увеличение выхода экстракта при взрывном измельчении сырья в сравнении с лепестковым: для хмеля — на 1,7%, для ромашки — на 2,4%. Для сырья гвоздики наибольшая скорость и глубина экстракции отмечается при его плющении в лепесток, особенно с толщиной частиц 0,42 мм, когда не происходит капсулирования ве-

ществ в результате сильного сдавливания (слипания) стенок клеток, капилляров, микропор. При ударном и взрывном измельчении вскрытие клеток незначительное.

К сожалению, работ по определению эффективности взрывного способа измельчения почти нет, хотя перспективность его достаточно убедительна.

На количественный выход суммы экстрактивных веществ или индивидуального вещества оказывает влияние не только степень измельчения сырья, но и время проведения процесса. Для каждого вида сырья при всех остальных равных условиях эта величина индивидуальная. Тем не менее возможно, исходя из имеющихся данных, вычислить и этот параметр [6]. Время экстракции, необходимое для достижения заданной степени истощения сырья, выводится из ранее приведенной формулы (2) [23]. Решая ее относительно  $\tau$ , получим

$$\tau = \frac{2,3 \left( \lg \frac{x_n}{x} - b \right)}{k} \quad (15)$$

Обозначения коэффициентов те же, что и в формуле 2.

На рис. 7 показана графическая зависимость  $\lg \frac{x_n}{x}$  от времени экстракции для лекарственного растительно-

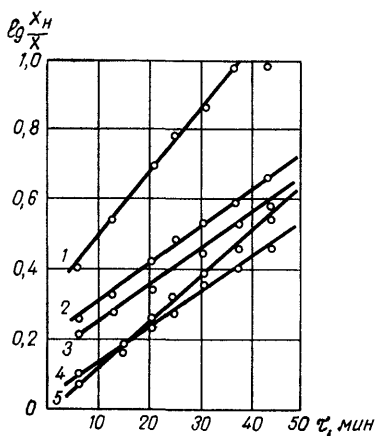


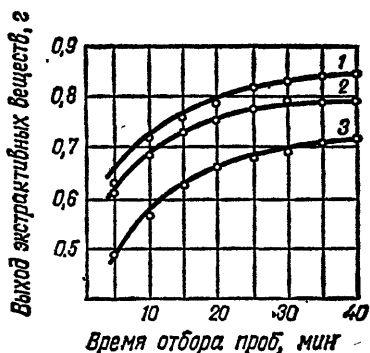
Рис. 7. Графическая зависимость логарифма отношения начальной концентрации экстрактивных веществ к текущей ( $\lg x_n/x$ ) от времени экстракции ( $\tau$ ) лапчатки прямостоячей (1), дягиля (2), зубровки душистой (3), перца однолетнего (4), можжевеловых ягод (5) сжиженным  $\text{CO}_2$ .

го сырья. В первый период экстрагент, свободно протекающий через измельченное сырье, растворяет содержимое вскрытых клеток, поэтому прямые не проходят через начало координат (рис. 7).



Технология изготовления многих галеновых препаратов предполагает включение стадии замачивания и набухания сырья, которая осуществляется путем настаивания в среде экстрагента в течение 1—8 ч. Так, например, оптимальное время набухания листьев красавки до 1 ч, травы пустырника, полевого хвоща, чабреца, горчицвета — до 2 ч, цветов бессмертника и кукурузных рылец — до 4 ч, корней с корневищами валерианы — до 8 ч.

Рис. 8. Влияние времени предварительного настаивания сырья на выход экстрактивных веществ корневищ с корнями валерианы: 1 — без настаивания; 2 — настаивание в течение 30 мин; 3 — настаивание в течение 60 мин.



Предварительное настаивание цветов пижмы, ландыша, коры калины и других видов сырья ухудшает процесс экстрагирования [25]. Аналогичная картина для большинства видов растительного сырья отмечается и при экстрагировании сжиженными газами [28].

Низкая вязкость экстрагента, большое число разрушенных клеток (согласно большинству рекомендаций оптимальная степень мелкости в случае экстракции сжиженными газами должна быть равной 0,25—0,5 мм) приводит к тому, что с увеличением времени настаивания внутрь клеток проникает не чистый экстрагент, а концентрированный густой раствор клеточного содержимого. При этом возникает эффект обратной диффузии растворенных веществ внутрь неразрушенных клеточных структур. Этот раствор, проходя через теплопроводящие каналы, трещины, капилляры, как бы замазывает, закупоривает их. В дальнейшем, при протекании сжиженного газа через массу таких набухших клеток, растворителю лишь через довольно продолжительное время (до 1 ч) удастся растворить вязкую консистенцию, обволакивающую клетки, и восстановить ход диффузион-

ного процесса в его естественном виде. Как видно из рис. 8, явление обратной диффузии проявляется с первых же минут проточного экстрагирования. Через 40 мин проведения экстракции (с настаиванием в течение 60 мин) разница в выходе суммы экстрактивных веществ валерианы на 15% меньше, чем без настаивания (кривые 1 и 3, рис. 8).

На количественный выход суммы экстрактивных и биологически активных веществ при экстракции сжиженными газами существенно влияет влажность исходного сырья. Чем меньше влажность материала, тем больше выход экстрактивных веществ [9].

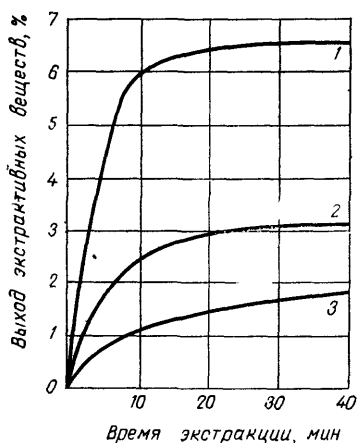


Рис. 9 Зависимость выхода экстрактивных веществ от количества влаги в корневищах куркумы: 1 — 8,5%; 2 — 25%, 3 — 66,6%.

На рис. 9 показана зависимость выхода экстрактивных веществ (органические кислоты — 1,5%, жирные кислоты триглицеридов — 6,6%, углеводороды — 61,9%, спирты и карбонильные соединения — 24,1%, фенолы — 1,5%) от количества влаги в корневищах куркумы. Кривые рис. 9 показывают, что с увеличением содержания влаги в корневищах куркумы от 8,5 до 66,6% выход экстрактивных веществ резко падает.

Однако не всегда можно использовать сырье в суховоздушном состоянии. Это диктуется порой как необходимостью сохранения термолабильных биологически активных веществ (витаминов, ферментов, энзимов и т. д.) в нативном виде, так и необходимостью быстрой переработки сырья в сыром виде. В таком случае можно

Таблица 7 Влияние наполнителей на выход экстрактивных веществ корневищ куркумы [9]

Объект экстракции	Давление, кг/см <sup>2</sup>	Выход экстрактивных веществ (в % к абсолютно сухому сырью)
Сырье без наполнителя	58	1,7
Сырье-наполнитель (4 : 1)	58	2,2
Сырье-наполнитель (4 : 2)	52	2,9

эффективно вести экстракцию сжиженными газами, если к измельченному сырью будет добавлен наполнитель с размерами частиц 0,5—1 мм (прокаленный песок, толченое стекло, окись алюминия, отмытые от окислов железа и других примесей) и если содержание наполнителя составляет не менее 1/3 от содержания сырья.

В табл. 7 показано, что выход экстрактивных веществ корневищ куркумы культурной с исходной влажностью 66,6% может быть значительно увеличен при добавлении к сырью наполнителя (прокаленный песок). Продолжительность экстракции во всех опытах была равна 40 мин при температуре 20°C.

В связи с тем что экстракция лекарственного растительного сырья сжиженными газами оказалась довольно продолжительной и длящейся несколько часов, предложены приемы, ускоряющие выход основных действующих начал. Это достигается путем изменения гидродинамических условий процесса, т. е. фактора, влияющего на процесс массопередачи как внутри частиц сырья, так и в экстрагенте. Известно, что скорость массопереноса веществ из растительной клетки тем больше, чем меньше величина диффузионного пограничного слоя. Изменить толщину этого слоя можно путем увеличения объемной скорости движения сжиженного газа  $V_s$  до значения, когда коэффициент массоотдачи  $D_{вн}$  станет больше коэффициентов молекулярной и внутренней диффузии, т. е. более 0,05 м<sup>2</sup>/с [7]:

$$V_s = \frac{D_{вн} \cdot d_n \cdot h}{d_o \cdot V_{\phi} \cdot r^2}, \quad (16)$$

где  $d_n$  — насыпная масса сырья, кг;  $d_o$  — объемная масса сырья;  $h$  — высота слоя сырья, м;  $V_{\phi}$  — скорость фильтрации, м/с,  $r$  — радиус частиц сырья, м.

В случае свободного протекания растворителя через слой сырья (0,04 м/мин) эффект ускорения, хотя и проявляется, но и он незначителен и активизирует только первый период экстракции [29].

Более эффективен способ проведения экстракции с перемешиванием среды, когда турбулентное движение экстрагента достигается с помощью обычных мешалок. На рис. 10 приведены кривые, указывающие на боль-

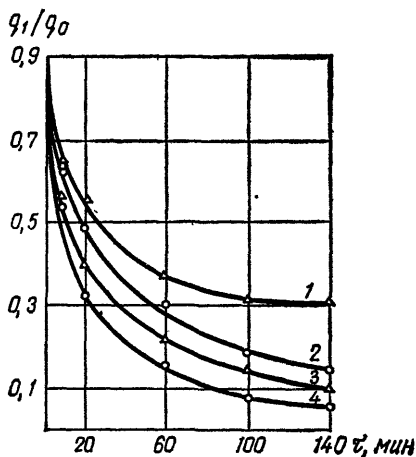


Рис. 10. Зависимость степени истощения сырья от способа экстракции: проточная экстракция (1) и экстракция со сбросом давления (3) плодов укропа, перколяция (2) и мацерация с перемешиванием (4) корней аира.

шую эффективность экстракции при перемешивании (кривая 4) по сравнению с проточной экстракцией (кривая 1) или с перколяцией в неподвижном слое (кривая 2). Степень истощения сырья при экстракции с перемешиванием достигает значения 0,5 через 8—10 мин, а значения 0,1 — через 90 мин, в то время как при свободном протекании экстрагента или при перколяции степень истощения сырья 0,5 достигается через 20—22 мин, а значения 0,1 — через 170 мин. В условиях перемешивания создаются оптимальные гидродинамические условия контакта экстрагента с поверхностью сырья. При этом критерием эффективности экстракции становится тангенциальная скорость движения частиц сырья по высоте и сечению экстрактора, которая находится в гиперболической зависимости от расстояния между мешалкой и тормозящим ребром. В этом случае модифицированное уравнение Ньютона имеет вид [4]:

$$V_t = V_m \left( \frac{S}{l} \right)^{\frac{1}{m-1}}, \quad (17)$$

где  $V_t$ ,  $V_m$  — тангенциальная скорость движения среды и мешалки, м/с;  $S$  — текущая координата по высоте, м;  $l$  — расстояние между мешалкой и тормозящим ребром, м;  $m = 0,9$  — экспериментально определяемый показатель течения.

Способ взрывного измельчения сырья с помощью сброса давления в экстракторе, когда происходит быстрое испарение сжиженного экстрагента, позволил использовать этот принцип для интенсификации экстракционного процесса путем многократного сброса давления в рабочей камере (17).

При создании нерелаксируемого мгновенного избыточного давления медленный молекулярный массоперенос веществ заменяется мощным переносом растворенного вещества, т. е. имеет место так называемая молярная фильтрация. Аналогичное явление происходит при терморационном нагреве влажных материалов, обработке их высокочастотными полями, при использовании в качестве растворителя жидкостей, перегретых относительно параметров окружающей среды [16]. Сброс давления вызывает сдвиг термодинамического равновесия системы клетка — растворитель. При этом за счет возникновения гидродинамического сопротивления скелета растительного сырья при вскипании растворителя вокруг клеток возникает избыточное давление. Вследствие разности давлений внутри растительных клеток и снаружи образуется парожидкостный поток, который способствует не только разрыву (измельчению) частиц сырья, но и выносу с потоком наружу вымытого и растворенного внутриклеточного содержимого. Процесс сброса давления может быть как однократным, так и периодически повторяющимся. При этом возможно или восстанавливать первоначальное давление в рабочей камере, или ступенчато уменьшать его от сброса к сбросу. Выбор режима экстрагирования зависит от свойств взятого растительного сырья: плотности, пористости, морфолого-анатомических особенностей строения, от формы связи основных действующих веществ со скелетом клеток и т. д.

При экстракции сжиженным газом измельченных и замоченных в экстрагенте в течение 20 мин семян ук-

Таблица 8. Влияние способа экстракции на выход веществ из травы ромашки аптечной [14]

Экстракция сжиженным газом	Время экстракции, мин	Выход суммы экстракт- тивных веществ, %	Выход азулена, мг%
Без сброса давления	240	3,06	4,59
С однократным сбросом	150	3,50	8,60
С двухкратным сбросом	150	3,80	9,77

ропа при температуре 20°C первоначальное давление в экстракторе, равное 5,8 мПа, многократно понижалось со скоростью 0,5 мПа в минуту. Как видно из рис. 10, извлечение экстрактивных веществ при экстракции с многократным сбросом давления в экстракторе в сравнении с проточной экстракцией становится более глубоким и увеличивается на 60—70%, а выход экстрактивных веществ достигает 12,7% (кривая 3).

Аналогичная картина наблюдается и при подобной обработке при экстракции цветочной осыпи ромашки аптечной. В табл. 8 показано влияние технологических параметров ведения процесса экстракции на выход как суммы экстрактивных веществ, так и индивидуального вещества (азулена) из травы ромашки аптечной. Данные табл. 8 свидетельствуют о том, что при экстракции сжиженным газом с двукратным сбросом давления в экстракторе достигается больший выход экстрактивных веществ.

### Аппаратурное оформление процесса

Экстракция сжиженными газами позволяет комплексно перерабатывать растительное сырье. Это особенно важно в целях рационального использования природных растительных ресурсов, что является в настоящее время актуальной общегосударственной задачей.

Накопленный положительный опыт экстракции сжиженными газами различного лекарственного, пряно-ароматического сырья, успешное применение полученных экстрактов с различными целями служат основанием для рекомендаций по проектированию и созданию новых, прогрессивных производств.

Сжиженные газы по своим свойствам удовлетворяют

требованиям, предъявляемым к экстрагентам. Однако сравнительно высокая упругость насыщенных паров требует создания специальной экстракционной аппаратуры, работающей под избыточным давлением. Наиболее простым устройством, предназначенным для получения с помощью сжиженных газов, как суммарных экстрактов, так и индивидуальных биологически активных веществ, является установка лабораторного типа [6], представленная на рис. 11.

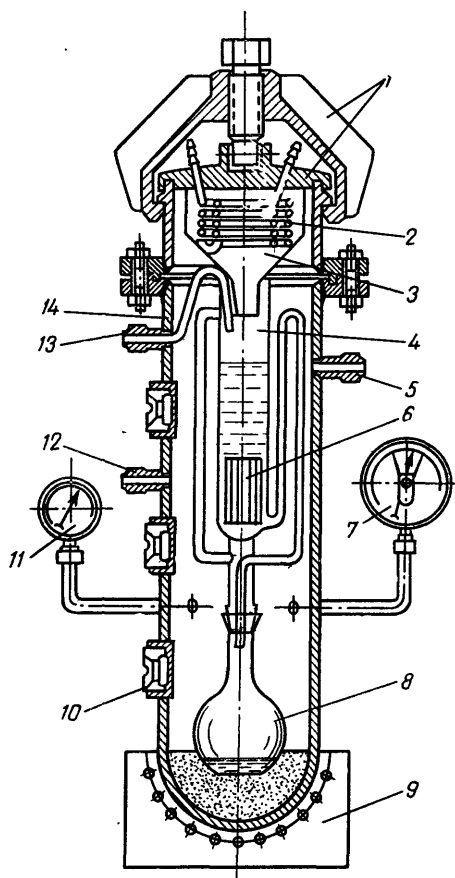


Рис. 11. Лабораторная установка для экстракции растительного сырья сжиженным  $\text{CO}_2$ . Объяснения в тексте.

Как видно из рис. 11, она состоит из аппарата типа «Сокслет» (4), заключенного в стальной корпус (14), рассчитанный на высокое давление. Верхняя часть ап-

парата снабжена легко снимаемой крышкой-люком (1). Установка имеет электроподогреватель (9), который через стенку корпуса подогревает колбу (8) для сбора экстрагируемых веществ и поддерживает термодинамические параметры растворителя. Имеется также сливная воронка (3) со змеевиком для конденсации газа (2). Через конденсатор протекает охлаждающий агент — фреон. Поданная в аппарат жидкая двуокись углерода протекает через патрон с сырьем (6), обогащается экстрактивными веществами и попадает в колбу (8). Испаряясь, экстрагент поднимается вверх и конденсируется в виде жидкой  $\text{CO}_2$  и вновь стекает в экстрактор. В колбе (8) остается чистый экстракт. Через штуцеры (12) и (13) жидкая двуокись углерода подается в установку, через штуцер (5) отводится из нее. Манометры (7) и (11) контролируют термодинамический режим работы, визуальный контроль осуществляется через «смотровой» люк (10). Процесс истощения сырья протекает так же, как и в аппаратах типа «Сокслет», работающих при атмосферном давлении. Продолжительность экстракции сырья в установке до 20 ч.

Аппаратурное оформление периодического процесса экстракции растительного сырья сжиженным газом впервые в СССР было предложено Б. Алаевым. Опытные конструкторские работы, проведенные во Всесоюзном НИИ синтетических жирозаменителей (ВНИИС ЖИМС) и Краснодарском НИИ пищевой промышленности (КНИИПП) позволили создать ряд реконструкций непрерывно действующих установок для экстракции растительного сырья, в том числе и лекарственного [1, 23, 26]. Аналогичные установки разрабатываются и за рубежом [32, 36, 37].

На Краснодарской фармацевтической фабрике в течение ряда лет работает установка (рис. 12), предназначенная для экстракции лекарственного растительного сырья [7] сжиженным  $\text{CO}_2$ . Она состоит из сосуда с теплоизоляцией (1), охлаждаемого с внутренней и внешней поверхностями змеевиками, наполненными фреоном 22 (14 и 22). Через герметически закрывающийся люк, выдерживающий давление до 10 МПа (контроль — манометром 13), осуществляется загрузка и разгрузка аппарата. На специальном поворотном устройстве (21), снабженном спиральным трубчатым теплообменником, служащим для нагревания жидкого газа, установлено



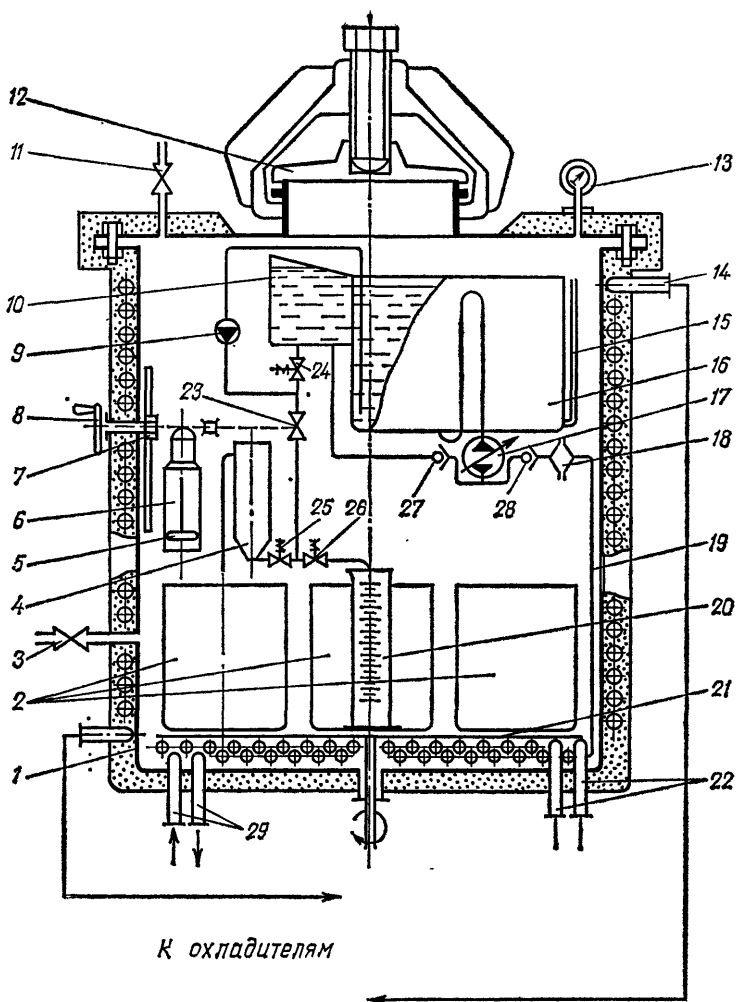


Рис. 12. Установка для получения экстрактов лекарственных растений сжиженным  $\text{CO}_2$ . Объяснения в тексте.

шесть сборников (2) экстракта, который поступает из экстрактора (4), снабженного сифонной трубкой (в случае проведения процесса способом перколяции), или же из сетчатой кассеты (6) с мешалкой (5), отпускаемых с помощью подъемного приспособления (7 и 8) в сборник (2) (при проведении процесса — настаиванием). На ли-

нии подачи растворителя из емкости (10) в экстрактор и мерный цилиндр (20) смонтированы электромагнитные задвижки (24, 25, 26), обратный клапан (27). По трубке (19) растворитель перекачивается насосом (17) в сборники (10 и 16). Емкость сборника (16) составляет около 4200 мл и рассчитана на заполнение шести сборников экстракта с подкачкой насосом (9) через кран (23). Уровень экстрагента в ней контролируется уровнеммером (15). Через штуцер (3) вводится, а через штуцер (11) выводится жидкая двуокись углерода. При создании внутри сосуда (1) условий конденсации паров  $\text{CO}_2$  (температура от  $+10$  до  $+31^\circ\text{C}$ , давление до 10 МПа) жидкий экстрагент со дна сосуда насосом перекачивается в емкость (16), проходя по трубопроводу через фильтр (18) и обратный клапан (28), а затем направляется для экстракции в сборники — экстракторы поочередно. После сбрасывания давления внутри рабочей камеры газообразная двуокись углерода через штуцер (11) выводится на регенерацию.

На рис. 13 изображена схема непрерывно действующей установки для получения в заводских условиях экстрактов из растительного сырья сжиженным  $\text{CO}_2$  [6], в которой имеются устройства для: подготовки растительного сырья перед экстракцией способом взрывного разрушения; экстракции растительного сырья; дистилляции мицеллы и регенерации растворителя; отгонки растворителя из шрота.

Основным элементом установки является вертикальная колонка, состоящая из ряда последовательно соединенных камер (1, 2, 4, 5, 8).

Камера (1) для замачивания сырья сжиженным  $\text{CO}_2$ ; камера (2) пониженного давления для взрывного разрушения сырья; экстрактор (4); испаритель (5) для освобождения шрота от  $\text{CO}_2$ ; камера (8) пониженного давления для удаления из шрота остатков растворителя. По концам колонны и между камерами имеются трубы, являющиеся узлами разобщения и герметизации камер.

Внутри колонны снизу вверх движется непрерывная цепь контейнеров с сырьем (7). Перемещение контейнеров осуществляется прерывисто от специального гидропривода (11).

Растительное сырье, подлежащее экстракции, дозированными порциями загружается в сетчатые корзины, которые вставляются в контейнеры. Последние входят в

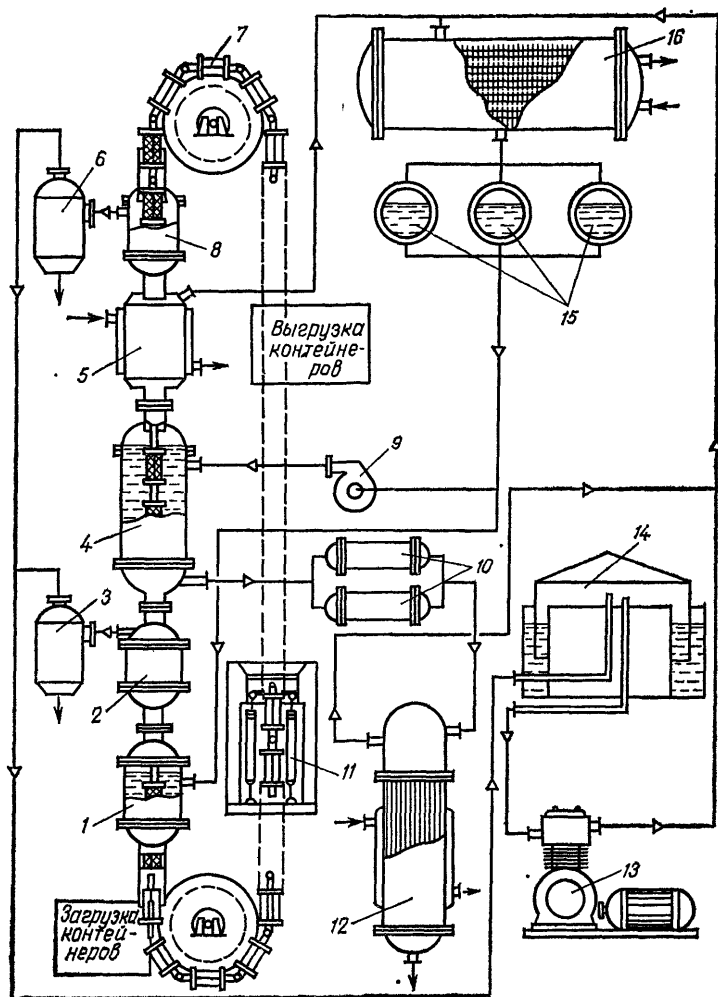


Рис. 13 Заводская установка для непрерывной экстракции сырья сжиженным CO<sub>2</sub>. Объяснения в тексте.

уплотнительную трубу камеры (1), где происходит пропитка растительного сырья сжиженным CO<sub>2</sub>, поступающим из сборников растворителя (15). Насыщенное экстрагентом сырье через разделительную трубку переходит в камеру (2), где поддерживается пониженное давление.

В результате резкого изменения давления сжиженный газ, содержащийся в сырье, резко изменяя агрегатное состояние, вызывает разрушение сырья и понижение его температуры. Пары  $\text{CO}_2$  отводятся через циклон (3) и газгольдер (14). Измельченное растительное сырье через уплотнительную трубу переходит в экстрактор (4), где осуществляется противоточный контакт сырья с растворителем. Растворитель подается в экстрактор (4) из сборников (15) насосом (9), а полученная вытяжка отводится сначала в фильтр (10), затем в дистиллятор (12). Из него пары  $\text{CO}_2$  поступают на сжижение в конденсатор (16), а экстракт периодически отбирается на дистилляторе через нижний вентиль. Растительное сырье после экстракции перемещается из экстрактора (4) через разделительную трубку в камеру (5), где осуществляется испарение из шрота остатков сжиженного  $\text{CO}_2$  перегретым водяным паром, подаваемым в рубашку камеры (5). Пары  $\text{CO}_2$  из испарителя отводятся в конденсатор (16). Оставшиеся в шроте пары  $\text{CO}_2$  в камере (8) сбрасываются через циклон (6) в газгольдер (14), откуда компрессором (13) подаются на сжижение в конденсатор (16). После выхода контейнеров из колонны на опускающейся ветви цепи происходит их разгрузка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Л. Г., Касьянов Г. И., Криулин В. П. Исследование процесса получения пищевых ароматизаторов.— Консервная пром.: ЦНИИТЭИпищепром, 1976, № 6, с. 27—33.
2. Артемьев Б. В., Касьянов Г. И., Пехов В. В. и др. Химический состав  $\text{CO}_2$ -экстракта корневищ айра болотного.— Пищевая техн., 1978, № 2, с. 76—78.
3. Гончаренко Г. К., Пехов А. В. Экстракция пряного растительного сырья сжиженными газами.— Масложировая пром., 1968, № 10, с. 26—29.
4. Гриншпун В. Я., Волчек А. М., Перфанович Б. Н. и др. Исследование некоторых гидродинамических характеристик противоточных колонных экстракторов с плотным слоем твердой фазы.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 124—125.
5. Задерякина З. Г. О возможности измельчения растительного сырья путем разрыва в среде углекислоты.— В кн.: Материалы 3-го Всероссийск. съезда фармацевтов. Свердловск, 1975, с. 149—151.
6. Касьянов Г. И., Пехов А. В., Таран А. А. Натуральные пищевые ароматизаторы —  $\text{CO}_2$ -экстракты.— М.: Пищевая пром., 1978.— 176 с.

7. Касьянов Г. И., Шафган Э. А., Климова Е. С. Исследование  $\text{CO}_2$ -экстрактов из корней и корневищ *Potentilla erecta* L. и *Archangelica officinalis* Moench.— Химия природных соединений, 1977, № 1, с. 15—18.
8. Катюжанская А. Н., Дюбанькова Н. Ф. Экстракция растительного сырья, содержащего алкалоиды, жидкой двуокисью углерода.— Прикл. биохимия и микробиология, 1971, т. 7, вып. 6, с. 717—721.
9. Катюжанская А. Н., Дюбанькова Н. Ф., Пехов А. В. Получение  $\text{CO}_2$ -экстракта *Cinnamomus Sieboldi* Meissn и *Cureuma domestica* Val., интродуцированных в субтропиках СССР.— Раст. ресурсы, 1976, т. 12, вып. 2, с. 296—302.
10. Кечатова Н. А. Сжиженный углекислый газ как экстрагент сесквитерпеноидов полыни таврической.— В кн.: Актуальные вопросы фармации. Ставрополь, 1974, вып. 2, с. 250—252.
11. Кечатова Н. А., Пехов А. В., Дюбанькова Н. Ф. Получение нативного экстракта крапивы двудомной с помощью сжиженного углекислого газа.— В кн.: Материалы 3-го Всероссийск. съезда фармацевтов. Свердловск, 1975, с. 147—148.
12. Кошевой Е. П., Катюжанская А. Н. Экстракция полифенольных соединений хмеля сжиженными газами и смесями на их основе.— В кн.: Тезисы 3-го Всероссийск. симпозиума по фенольным соединениям. Тбилиси, 1976, с. 177.
13. Кошевой Е. П., Попова С. А., Быкова С. Ф. Исследование селективных свойств различных растворителей при экстрагировании ценного растительного сырья.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 101—102.
14. Кошевой Е. П., Рослякова Т. К., Федотов Н. А. и др. Совершенствование технологии производства азуленсодержащих экстрактов из ромашки аптечной: Парфюмерно-косметическая и эфиромасличная пром-сть: ЦНИИТЭИпищепром, 1977, № 3, с. 10—15.
15. Кустова С. Д. Справочник по эфирным маслам.— М.: Пищевая пром-сть, 1978.— 208 с.
16. Леончик Б. И., Александров Л. Г., Касьянов Г. И. Способ экстракции сжиженным газом капиллярнопористых материалов. Авт. свид. 464 612 (СССР). Б. И. 1975, № 11, с. 31.
17. Леончик Б. И., Александров Л. Г., Касьянов Г. И. и др. Экстракция растительного сырья сжиженными газами со сбросом давления.— Изв. вуз.: Пищевая технология, 1977, № 1, с. 136—139.
18. Леснов П. П., Фергман Г. И. Углекислотные экстракты ( $\text{CO}_2$ -экстракты).— В кн.: Ароматизированные вина. М.: Пищевая технология, 1978, с. 112—115.
19. Любомирова О. И., Донцова Г. И., Членов В. А. Микрокапсулирование лекарственных препаратов.— ЦБНТИ. Медпром, серия: Химико-фармацевтическая промышленность, 1975, вып. 1, 32 с.
20. Мееров Я. С., Попова С. А., Сенич В. Я. Исследование содержания жирорастворимых биологически активных веществ в некоторых  $\text{CO}_2$ -экстрактах.— Труды КНИИП, 1973, вып. 6, с. 150—156.
21. Муравьев И. А., Кечатов Е. А., Кечатова Н. А. и др. Пути интенсификации процесса экстрагирования растительного сырья

- и совершенствование способов его расчета.— В кн.: Материалы 2-го Всесоюзн. съезда фармацевтов. Рига, 1974, с. 88—89.
22. Пехов А. В., Дюбанькова Н. Ф., Мизуренкова Р. С. Экстрагирование растительного лекарственного сырья.— Труды КНИИПП, 1969, т. 5, с. 244—247.
  23. Пехов А. В., Морозова С. С., Косьянов Г. И. и др. Экстракция кумариносодержащего сырья жидкой двуокисью углерода. — Парфюмерно-косметич. и эфиромаслич. пром-сть: ЦНИИТЭИ-пищепром, 1976, вып. 2, с. 11—17.
  24. Пехов А. В., Попова С. А., Гончаренко Г. К. Экстракция сжиженными газами.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстрактов. — Киев, 1974, с. 65—66.
  25. Пономарев В. Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М., «Медицина», 1976, с. 118—119.
  26. Сердюк В. И., Мееров Я. С., Пономаренко М. Я. и др. — Устройство для извлечения эфирного масла из маслосодержащего сырья, Авт. свид. № 214706 (СССР).— Бюлл. изобр., 1968, № 12, с. 24.
  27. Сметанин Ю. И. Изготовление таблеток экстракта валерианы, полученного экстракцией жидкой углекислотой.— В кн.: Технология лекарств и фитохимических препаратов. Пермь, 1972, ч. 1, с. 54—56.
  28. Сметанин Ю. И. Влияние предварительного настаивания при экстрагировании валерианового корня сжиженным углекислым газом.— В кн.: Актуальные вопросы фармации. Ставрополь, 1974, вып. 2, с. 247—249.
  29. Сметанин Ю. И., Муравьев И. А., Кечатов Е. А. Получение галенового препарата валерианы с помощью сжиженного углекислого газа. Хим.-фарм. журн., 1970, № 1, с. 48—51.
  30. Шишков Г. З., Пехов А. В., Сенич В. Я. Исследование химического состава  $\text{CO}_2$ -экстракта полыни таврической.— Масло-жировая пром-сть, 1973, № 3, с. 31—33.
  31. Ханин М. Л., Коротяев А. И., Прокопчук А. Ф. и др. Антибиотические свойства экстрактов, извлеченных сжиженной углекислотой из лекарственных растений.— Хим.-фарм. журн., 1968, № 2, с. 40—44.
  32. Andres Cal. Unigue pressure (extrusion process and matrix system permits maximum flavor) aroma retention in encapsulated flavors.— Food Process, 1972, 33, 5, p. 23—24.
  33. Dinelly D. Revista Haliana Essenge, Profumi, Cosmetiki.— Piante Officianali, Aromi, Sopony, 1962, p. 44—264.
  34. Nack H. Microencapsulation technique, application and problem. J. Soc. cosm. chem., 1970, v. 21, 2, p. 85—98.
  35. Smith R. A., Lamborn A. Encapsulated composition.— Pat. Great Brit., 1972, 1327761, A2.
  36. Schults W. G., Schultz T. N., Carlson R. A., Hudson J. S. Pilot — Plant Extraction with Liquikd  $\text{CO}_2$ .— Food Technol., 1974, 28, 6, 32—36.
  37. Francis A. W. Solvent Extraction. Pat. USA, 1959, N 2 632 030, N 2 631 966.

## Глава II

### Низкочастотная обработка лекарственного сырья

В теории массопереноса, связанного с обработкой лекарственного сырья, достаточно полно описаны факторы, влияющие на кинетику этого процесса. Особое внимание обращено на влияние изменения гидродинамических условий среды [15, 24]. Но мало исследований, рассматривающих состояние частицы сырья при наложении различных силовых полей, воздействующих как на частицу, так и на среду.

Движение частицы сырья и силы, воздействующей на нее в идеальной жидкости при наличии внутренних потоков, описывается выражением:

$$a^5 l^{-5}, \quad (18)$$

где  $a$  — радиус частицы, мм;  $l$  — наименьшее расстояние от центра до внутренних стенок частицы, м.

Степень воздействия среды (жидкости) на частицы, находящиеся в ней, по закону Стокса зависит от сил вязкого сопротивления, диаметра и формы частиц. Если расстояние между частицами или до стенок сосуда меньше диаметра частиц (в случае экстрагирования), то эмпирические коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  — лобового сопротивления и присоединенной массы, зависящие от формы и концентрации частиц, могут быть найдены по соотношениям:

$$k_1 = 4,5 \eta a^{-2}; \quad k_2 = \frac{0,5}{u}, \quad (19)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость среды, Па·с;  $a$  — длина стороны частицы, мм,  $u$  — скорость потока, м/с.

Как правило, твердая частица находится в потоке, обладающем переменным вектором скорости и в зависимости от инерции частицы скорость обтекания ее жидкостью будет неодинаковой. Если размеры частицы довольно велики и она практически остается на месте; то скорость движения жидкости и скорость обтекания будут одни и те же. При малом значении инерции, когда размер частиц небольшой, а ее плотность приближается

к плотности жидкости, скорость обтекания будет весьма незначительной, так как частицы сырья движутся со скоростью потока. Вследствие этого скорость перемешивания не влияет на массоперенос, т. е. не изменяет интенсивность процесса. Достаточно высокую скорость обтекания обеспечивают колебательные движения жидкости: вибрация, пульсация, периодические удары, импульсы, создаваемые с помощью различной аппаратуры. Несмотря на то, что при механическом способе наложения силовых полей создаются не совсем благоприятные условия, связанные с уменьшением разности концентраций, суммарный эффект интенсификации таких практически реализуемых процессов, как взвешенный и кипящий слой, сушка, ионный обмен, сорбция, экстрагирование в силу ряда причин всегда положителен [1, 2].

Во-первых, внешнедиффузные массообменные процессы ускоряются за счет увеличения скорости обтекания потоком жидкости инерционно спокойной частицы, образования знакопеременного давления, кавитации. Во-вторых, при работе некоторой низкочастотной аппаратуры возникают мощные колебания звукового и ультразвукового диапазона, которые усиливают капиллярный эффект и интенсифицируют внутридиффузные процессы.

До сих пор еще мало изучен важный с практической точки зрения способ массообмена твердых частиц, взвешенных в жидкой среде при наложении низкочастотных силовых полей. Мало изучены такие важные факторы, как соотношение амплитуды колебаний и размер частиц твердой фазы, суммарное значение скорости обтекания частиц, соотношение колебательной скорости и скорости потока и др.

Применение механических низкочастотных (инфразвуковых) колебаний в системе твердое тело — жидкость эффективно для ускорения внешней диффузии, например при растворении лекарственных веществ, которое полностью зависит от гидродинамики среды. Для случая использования растительного или животного сырья эти процессы связаны с вымыванием из разрушенных клеток, с их поверхности внутриклеточного содержимого и его растворением.

Воздействие низкочастотных колебаний может быть отнесено к пульсационным способам растворения вещества, совмещенным с естественной конвекцией, прямым обтеканием, гравитационным или инерционным способами.



При совмещении механических колебаний с процессом естественной конвекции скорость обтекания частиц  $W_k$  пропорциональна произведению частоты  $\omega$  на амплитуду колебаний  $A$  [2]:

$$W_k = \omega A. \quad (20)$$

При наложении пульсирующего колебания среды на процесс прямого обтекания  $W_k$  будет равно:

$$W_k = \sqrt{u^2 + \left(\frac{2}{\pi} \omega A\right)^2}, \quad (21)$$

где  $u$  — скорость потока, м/с.

Если на частицы в восходящем потоке жидкости (гравитационный способ) воздействовать поперечными колебаниями, то суммарная скорость обтекания частиц будет определена как сумма скорости взвешивания в условиях пульсации и скорости обтекания в горизонтальном направлении:

$$W_k = \sqrt{(\epsilon_1 W_g)^2 + (\epsilon_2 \omega A)^2}, \quad (22)$$

где  $\epsilon_1$  — коэффициент, учитывающий уменьшение скорости взвешивания частиц из-за увеличения турбулентной вязкости потока при наличии колебаний;  $\epsilon_2$  — коэффициент, учитывающий инерционные свойства частиц;  $W_g$  — скорость взвешивания в равномерном потоке, м/с.

Существует несколько видов массообмена при различных способах передачи механических колебаний среде:

— при колебательном движении твердого тела в покоящейся жидкости или жидкости, движущейся с заданной скоростью;

— при колебаниях потока жидкости в среде взвешенных твердых частиц сырья;

— между слоем твердых частиц и пульсирующим потоком жидкости.

Кинематика движения твердой частицы в пульсирующем потоке жидкости определяется критериями  $M$  и  $\phi$ , позволяющими определять те условия, при которых применение колебаний ускоряет процесс внешнего массообмена и зависит как от параметров поля механических колебаний, так и физической характеристики среды и сырья.

Для области  $Re < 1$ :

$$M = \frac{d^2(\rho_1 - \rho^1)}{18 \mu} \omega; \quad (23)$$

для области  $Re > 500$ :

$$\varphi = \xi^1 \frac{\rho^1}{\rho_1 - \rho_1} \cdot \frac{A}{d}, \quad (24)$$

где  $Re$  — критерий Рейнольдса;  $d$  — эквивалентный диаметр частицы, мм;  $\rho_1$  — плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho^1$  — плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\omega$  — частота колебаний, Гц;  $A$  — амплитуда колебаний, см;  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости среды, Па·с;  $\xi^1$  — коэффициент сопротивления среды, Па·м. С увеличением критерия  $M$  в области  $Re < 1$  и с уменьшением  $\varphi$  в области  $Re > 500$ , т. е. в областях, близких к ламинарному и турбулентному потокам, интенсификация процесса внешнего массообмена будет увеличиваться за счет увеличения скорости обтекания частицы потоком.

Массообмен в пульсирующей среде в зависимости от поля механических колебаний и параметров внешней диффузии определяется критериальным уравнением кинетики массообмена:

$$N_u = f(Re_m, Re_m^1, I, P_r, G_r, A_r, \varphi_1), \quad (25)$$

где  $N_u$  — критерий Нуссельда ( $N_u = K_o d/D$ ), где  $K_o$  — коэффициент массоотдачи, кг/м<sup>2</sup>;  $D$  — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $Re_m = \omega A^2/\nu$ ;  $Re_m^1 = \omega d A/\nu$  — модифицированные критерии Рейнольдса ( $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости среды, м<sup>2</sup>/с),  $I = d/A$  — симплекс, учитывающий влияние пульсации,  $P_r = \nu/D$  — коэффициент Прандтля,  $G_r = (\rho_s \rho^1)/\rho^1 \cdot g d^3/\nu^2$  — коэффициент Грасгофа ( $\rho_s$  — плотность насыщенного раствора, кг/м<sup>3</sup>,  $g$  — ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>),  $A_r = (\rho_1 \rho^1)/\rho^1 \cdot g d^3/\nu^2$  — коэффициент Архимеда,  $\varphi_1 = u/\omega A$  — критерий соотношения скоростей ( $u$  — скорость потока).

В уравнении влияние пульсации определяется в основном критериями  $Re_m$ ,  $Re_m^1$ ,  $I$ ,  $\varphi_1$ .

Уравнение упрощается при рассмотрении каждого из конкретных случаев взаимодействия пульсирующей среды с колеблющейся (вибрирующей) частицей [2].

### Колебания частицы в неподвижном или движущемся потоке жидкости

Выявление кинетики массообмена при колебательном движении твердого тела в покоящейся жидкости или жидкости, движущейся с заданной скоростью, позволяет уста-

новить связь между процессом массопереноса и характеристикой поля механических колебаний. Однако на практике конструктивно сложно создать вибрацию твердой частицы в неподвижной жидкости или в ее потоке. Тем не менее в последнее время появился ряд работ по совершенствованию технологии выделения биологически активных веществ методом турбоэкстракции или измельчения в среде экстрагента, отчасти с использованием роторно-пульсационной аппаратуры, где колебания (вибрация) частицы сырья наиболее выражены [12, 31, 33, 34].

При этом частицы сырья в жидкости совершают гармонические колебания в горизонтальной плоскости с частотой и амплитудой колебательного устройства аппарата. Вокруг такой колеблющейся частицы возникают вторичные течения, ускоряющие скорость их обтекания. В результате толщина диффузионного слоя, сформированного около частицы, уменьшается.

При обработке лекарственного сырья (растворении, экстрагировании) в условиях, близких к условиям, создаваемым в современных приборах, используемых в фармации для ускорения массопереноса: при амплитуде  $0,05 \leq A \leq 0,4$  см, частоте  $\omega = 3 + 36$  Гц, условном эквивалентном диаметре частиц сырья  $0,47 + 1,5$  см, критериях Гросгофа  $< 1000$ , Рейнольдса  $-0,8 - 640$ , Прандтля  $-600$  и симплексе I ( $d/A$ ), равном 3,63; 4,5; 6,6; 9,77 (при возвратно-поступательном движении частицы) находим:

$$\begin{aligned} Nu_k^1 &= Nu_k - Nu_0 = 4,3 Re_m^{0,7} \cdot I^{0,57} = \\ &= 4,3 \left( \frac{\omega A^2}{\nu} \right)^{0,7} \left( \frac{d}{A} \right)^{0,57}, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $Nu_0$ ,  $Nu_k$  — критерии Нуссельда без колебаний и при колебаниях, остальные обозначения те же, что и в формуле 25.

Из выражения 26 видно, что влияние колебания частицы на массообмен сводится к определению величины двух критериев. Как показывает расчет, коэффициент массопередачи при таком движении частицы увеличивается в 30 раз.

Для случая, когда колебания твердой фазы совершаются при вынужденной конвекции жидкости, т. е. когда поток жидкости прямо обтекает вибрирующую частицу, при соблюдении условий, что скорость потока составляет 1,11; 3,57; 4,17; 5,65 см/с, критерий  $Re$  равен 625 + 3200;

а  $Re$ , отнесенный к частицам, диаметр которых (0,77—1,40 см) изменяется в пределах 95—785; величина амплитуды  $0,2 \leq A \leq 0,4$  см, частота колебаний  $\omega$  3+ +36 Гц, отношение  $d/A$  3,5; критерий Прандтля  $Pr$  600, критериальное уравнение имеет вид:

$$Nu_k = 7,4 Re_m^{0,8} \varphi_1^{0,22} = 7,4 \left( \frac{\omega A^2}{\nu} \right)^{0,8} \left( \frac{u}{\omega A} \right)^{0,22}. \quad (27)$$

Коэффициент внешней массоотдачи в указанных пределах увеличивается в 10 раз [2].

Таким образом, для случая колебаний частиц, осложненных движением жидкости наряду с увеличением суммарной скорости обтекания в пограничном слое, отмечается турбулизация, которая начинается при достаточно малых значениях  $Re$  потока. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные [17], полученные на эксцентриковом вибраторе, к которому через шток была присоединена спиральная мешалка с шагом 10 мм, диаметром 28 мм, опущенная в небольшой экстрактор. При включении мотора пружина вместе с сырьем совершала возвратно-поступательное движение при частоте колебаний 33—50 Гц и амплитуде — 0,5—1 мм. В указанных режимах равновесное состояние в системе сырье — экстрагент наступает через 2 ч, а не через 6 ч, как при настаивании без вибрации. При 2-м и 3-м настаивании вибрация также оказывает положительное влияние на скорость экстракции, а общая продолжительность процесса сокращается в 3 раза. Создание аппаратов с вибрирующими рабочими органами позволяет при сравнительно невысоком расходе энергии интенсифицировать различные массообменные процессы [27]. Например, при экстрагировании в промышленном вибрационном экстракторе благодаря возвратно-поступательному движению перфорированного транспортера сырье в экстракторе орошается, подбрасывается и одновременно продвигается вниз по наклону. В результате такого сложного движения частицы сырья интенсивно перемешиваются. При этом исключается гидравлическое сопротивление массы сырья, а сам процесс массопереноса ускоряется в несколько раз, особенно на первых этапах экстрагирования [12, 20, 23]. Было найдено, что сердечные гликозиды травы ландыша в значительном количестве переходят в спиртовой раствор на первом этапе экстрагирования. Затем, когда на

передний план выступает молекулярная диффузия, дальнейшее извлечение протекает крайне медленно. По-видимому, действие низкочастотных механических колебаний порядка 2—1500 Гц и амплитуде до 10 мм (при горизонтальном типе пульсации) сводится к процессу обычного турбулентного перемешивания и смыву растворимых веществ с поверхности измельченного сырья. В связи со сказанным, а также несовершенством массообменной аппаратуры с рабочей пульсирующей поверхностью создание колебательного движения частиц осуществляется на иных типах оборудования. Такой вид колебаний частицы возникает при вращении нескольких пар специальных лопастей или ножей со скоростью 4000—15 000 об/мин с наибольшей ометаемой площадью в герметически закрытом сосуде. Вращение плоскостей осуществляется в среде экстрагента и взвешенных частиц сырья. Хотя в среде и возникает интенсивный круговорот смеси (вихревой эффект), ускорение основных процессов (растворение или экстрагирование) проявляется по следующим причинам. Специфичный способ воздействия механических сил на среду вызывает изменение ее гидродинамики, т. е. видоизменяется способ обтекания частиц жидкостью, так как здесь на передний план выступают инерционные и гравитационные воздействия [24, 31, 34]. Частицы сырья подвергаются мощным гидравлическим и механическим ударам, при этом они многократно деформируются в среде экстрагента с временным изменением объема. опережение скорости вращения потока обрабатываемой среды быстровращающимися лопастями мешалки образует за их задними кромками кавитацию и пульсацию звукового и ультразвукового диапазона в пределах 10—60 кГц. Все эти эффекты не только изменяют гидродинамику внешнего диффузионного пограничного слоя, но в значительной степени снижают сопротивление в порах твердой фазы, а также, хотя и в меньшей степени, воздействуют на механизм внутренней диффузии, так как внутри набухших клеток в результате деформации и распространения акустического поля возникают турбулентные течения и флуктуации потоков. Впервые метод вихревой экстракции был разработан Melichar M. с соавт. [32], которые отметили сокращение (до 5—10 мин) стадии экстрагирования действующих веществ корней горечавки, аира болотного, листьев красавки, коры хинного дерева.

Таблица 9. Технические данные отечественных турбосмесителей

Тип смесителя	Мощность электродвигателя, Вт	Количество лопастей	$d_M / b_C$ *	Емкость сосуда, л	Скорость вращения мешалки, тыс. об/мин
Размельчитель тканей РТ-1	80	4	0,78—0,90	0,8	4 или 8
Смеситель УКМ-2	350	6	0,90	1,0	8
Турбомешалка	270	—	0,3—0,5	до 5,0	До 8

\*  $d_M / d_C$  — отношение диаметра мешалки к диаметру сосуда.

В настоящее время накоплен достаточный экспериментальный материал о положительном влиянии турбоэкстракционного метода на процесс экстракции с помощью различных отечественных турбосмесителей. В табл. 9 приведены некоторые технические данные таких смесителей.

При сравнении кинетики извлечения, например дубильных веществ, получаемых методами перколяции, мацерации и в турбулентном потоке экстрагента найдена определенная зависимость. Турбулизация среды наиболее рациональна. Данные табл. 10 свидетельствуют о том, что по количеству извлекаемых экстрактивных и дубильных веществ этот метод приближается к методу перколяции, а время достижения равновесия в системе сырье — экстрагент меньше в 12 раз и более, чем при мацерации. Максимальное количество дубильных веществ извлекается при соотношении сырья и экстрагента 1 : 4. Уменьшение скорости вращения мешалки в 2 раза увеличивает время экстрагирования в 3 раза. Максимальный выход действующих веществ получен при экстракции мелкоизмельченного сырья (0,25 мм) за 2—5 мин.

Укрупнение сырья уменьшает выход и увеличивает время достижения равновесного состояния. Последовательное экстрагирование одной порции сырья при интенсивном турбулентном перемешивании приводит уже после 2-кратной обработки при соотношении сырья и экстрагента 1 : 10 к полному истощению сырья. В турбулентном потоке экстрагента путем противоточного экстрагирования можно получить концентрированные извлечения типа жидких экстрактов (1 : 1). Так, жидкий экстракт кровохлебки из сырья, измельченного до 3 мм, получен

Таблица 10. Содержание дубильных веществ в извлечениях, полученных разными методами экстракции

Размеры частиц сырья, мм	Мацерация		Перколяция		Вихревая экстракция	
	время, часы	содержание дубильных веществ, %	время, часы	содержание дубильных веществ, %	время, минуты	содержание дубильных веществ, %
0,25	1	84,41	65	91,61	2—5	90,59
1,0	24	65,55	65	83,64	10	76,29
3,0	24	55,33	65	80,92	20	71,52

после четвертой противоточной обработки за 70 мин [11].

Пассивное воздействие турбулентного потока на экстрагируемое сырье в недостаточной мере интенсифицирует процесс, что ясно видно из данных табл. 10. В связи

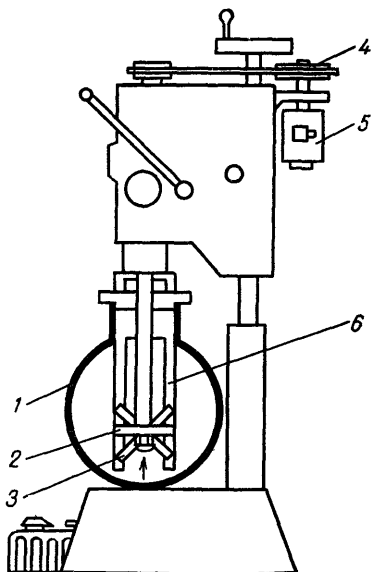


Рис. 14. Установка для экстрагирования с одновременным измельчением сырья в среде экстрагента. Объяснения в тексте.

с этим нашел применение метод турбулизации среды с одновременным измельчением сырья в среде экстрагента. В этом случае установление равновесия снижается до 25—55 мин [18, 19, 24]. На рис. 14 показана установка для экстрагирования сырья с его одновременным измельчением в среде экстрагента [23].

Основными узлами установки являются экстрактор сферической формы (1) и три ножа (2, 3), один из которых расположен в горизонтальной плоскости (2), два других (3) изогнуты под углом  $45^\circ$ . Скорость вращения ножей 14—15 тыс. об/мин придается электродвигателем (5) через приводной ремень (4). Круговое движение экстрагента затормаживается четырьмя отражателями (6). Ножи, расположенные параллельно плоскости горизонта, имеют заточку, обеспечивающую аксиальное движение массы. Ножи, изогнутые под углом  $45^\circ$ , имеют заточку, обеспечивающую перемещение массы от центра к стенкам экстрактора.

С помощью описанной установки было проведено экстрагирование сырья с разным морфолого-анатомическим строением. Время наступления равновесия в системе твердое тело (клетка) — жидкость составляло 15—20 мин. Государственная фармакопея СССР X издания (1968) указывает, что наступление равновесия при обычных методах экстрагирования заканчивается через 3 ч.

Размол сырья в среде экстрагента резко увеличивает поверхность контакта фаз за счет уменьшения размера частиц (измельчения вращающимися ножами), а также за счет возникновения конвекции как внутри, так и снаружи частиц, турбулизации потоков, пульсации жидкости (с частотой вращения ножа, помноженной на общее количество ножей). Все это в значительной степени способствует ускорению процесса экстрагирования основных действующих веществ. Например, извлечение до равновесного состояния действующих веществ из цветов календулы достигается за 8 мин, из травы пустырника — за 12 мин, из корневища с корнями валерианы — за 15 мин (во всех случаях соотношение сырья и экстрагента было равно 1:5) [24]. Методом экстракции растительного сырья в турбулентном потоке экстрагента с одновременным измельчением сырья можно изготовить извлечения из свежих растений. За  $2\frac{1}{2}$  мин при экстрагировании холодной водой свежих корневищ с корнями валерианы было изготовлено извлечение с биологической активностью, равной 2 ЛЕД (в пересчете на 1 г сухого корня) вместо 0,8 ЛЕД в настое, при получении в соответствии с требованиями ГФ X издания. В турбулентном потоке за 4—7 мин из свежих недробленных корневищ с корнями валерианы было получено спиртовое извлечение (95% спирт) [19].



Таблица 11. Содержание сердечных гликозидов (ЛЕД) в водных извлечениях травы горлицы, измельченной в среде экстрагента, при ведении процесса в различных режимах

Время настаивания, минуты	Концентрация гликозидов (ЛЕД) в извлечениях, полученных при температуре, °С	
	20	100
5	0,5	0,63
10	0,8	1,23
15	0,86	1,99
20	1,1	1,98
25	1,23	1,98
30	1,76	1,98
35	1,90	1,98
40	1,90	1,98

Приготовление настоев и отваров в аптечном производстве занимает вместе с измельчением сырья, настаиванием в инфундирном аппарате и охлаждением около 2 ч [10].

Наряду с изменением температуры фактором, значительно снижающим сопротивление первого этапа диффузионного пути и увеличивающим скорость процесса экстракции при производстве, например водных извлечений, является уменьшение степени дисперсности сырья.

Использование для этих целей стандартного оборудования (бытовых миксеров, размельчителей тканей) позволяет значительно ускорить процесс получения настоев и отваров [12]. Данные фотоколориметрических и биологических измерений показывают, что содержание гликозидов в водных извлечениях из травы горлицы (1 : 30), полученных с использованием микроизмельчителя, возрастает с увеличением времени обработки сырья и достигает максимума через 35 мин. Такое же активное содержание гликозидов в извлечении через 15 мин при ведении процесса в среде кипящего экстрагента. Максимальное содержание гликозидов (1,23 ЛЕД) в извлечениях, полученных способом, рекомендованным ГФХ, достигается только через 25 мин при ведении процесса экстракции при 20°С. В табл. 11 приведены сравнительные данные, показывающие содержание сердечных гликозидов в из-

влечениях из травы горицвета, полученных в различных режимах.

К кинематическим способам — колебания частицы в движущейся жидкости — относится способ интенсификации процесса экстракции путем размола сырья в среде экстрагента с помощью шаровых мельниц [28, 30]. При применении этого способа экстракции сокращение времени выделения основных биологически активных веществ из такого лекарственного растительного сырья, как трава мяты, пустырника, ландыша, горицвета, термопсиса, листья красавки, цветы календулы, корневища с корнями валерианы до 1—3 ч по сравнению с 8—48 ч по существующим методам объясняется рядом факторов. В процессе вращения барабана мельницы происходит интенсивное перемешивание сырья с экстрагентом. Кроме того, шары, которые являются основным рабочим диспергирующим элементом, при падении на частицы сырья деформируют их и разрывают клетки. При одновременном вращении всей массы происходит дополнительное истирание частиц между стенками мельницы и шарами, т. е. осуществляется такой контакт между сырьем и экстрагентом, который позволяет достаточно полно вымывать вещества из разрушенных клеток:

Время проведения процесса экстрагирования с помощью шаровой мельницы зависит от полноты ее загрузки, массы шаров, морфолого-анатомического строения сырья, количественных соотношений сырье — экстрагент. В любом случае скорость процесса лимитируется величиной центробежной силы, а следовательно, и максимальной высотой подъема шара, его полезной работой падения. Наивыгоднейшее число оборотов шаровой мельницы ( $n_{\text{опт}}$ ) принимается равным 75% от критического числа оборотов (когда шары перестают падать) и определяется по формуле:

$$n_{\text{опт}} = \frac{32}{\sqrt{D}}, \quad (28)$$

где  $D$  — внутренний диаметр мельницы, м.

Полученные с помощью шаровой мельницы извлечения: настойки, экстракты по всем показателям соответствуют требованиям ГФХ и стандартам. Зачастую полученные извлечения по содержанию отдельных действующих веществ превышают стандартные. В табл. 12 приведены сравнительные числовые показатели настоек

Т а б л и ц а 12. Числовые показатели настоек календулы, полученных различными методами (по Т. Б. Мусашвили)

Название действующих веществ	Стандартная настойка		Настойка, полученная в шаровой мельнице (45 мин)	
	степень истощения сырья, %	содержание действующих веществ, %	степень истощения сырья, %	содержание действующих веществ, %
Каротиноиды	24	0,51	32	0,68
Дубильные вещества	42	1,18	59	1,48
Органические кислоты	45	2,77	57	3,50

календулы стандартной и полученной в шаровой мельнице.

Одним из недостатков способа получения извлечений с помощью шаровой мельницы является то, что при достаточно продолжительном ведении процесса (в 2—3 раза превышающем оптимальное) происходит адсорбция основных действующих веществ большой поверхностью измельченного сырья. В результате при длительной обработке сырья общее количество как экстрактивных, так и индивидуальных веществ может несколько понизиться.

К производственным аппаратам, в которых используется метод размола сырья в среде экстрагента, относится установка [Гончаренко Г. К., Бугрим Н. А., 1957], предназначенная для экстракции при мокром помоле травы чернойгорки.

Установка состоит из 11 секций. Ее диаметр 200 мм, длина 2200 мм. Практический выход гликозидов составляет 94,5%. На рис. 15 приведена схема такой установки. В бункер лотковым питателем (1) периодически погружается трава, измельченная на соломорезке, которая затем подается в смеситель (2). В этот смеситель из емкости (3) поступает 24% раствор этилового спирта. Полученная суспензия травы попадает в мельницу (4), в которой трава измельчается дополнительно. После этого тонкая суспензия сырья в экстрагенте попадает в экстрактор (5), где обрабатывается смесью хлороформа с 10% спиртом, поступающей из резервуара (6). Работа установки обеспечивается электромоторами (7). Расход растворителей измеряется ареометрами (8). Из патрубка (а) выходит хлороформное извлечение, через лоток (б) — отработанная суспензия. Предлагаемая ус-

тановка экстракции обладает достаточно высокой производительностью и может быть использована как для растительного, так и животного сырья.

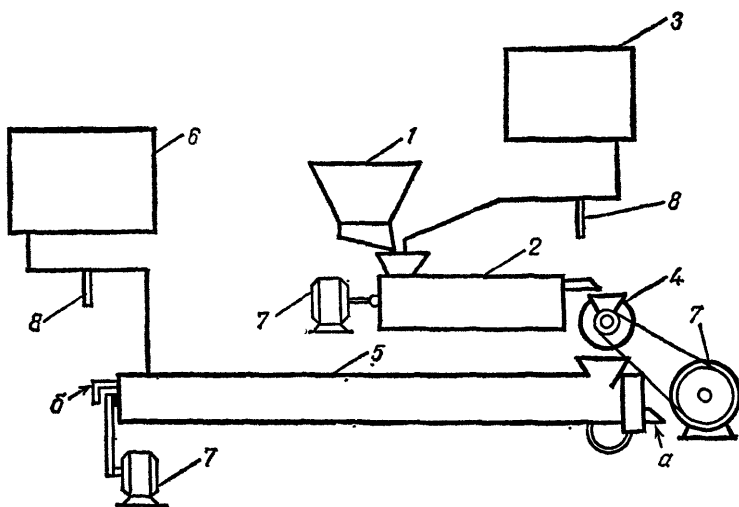


Рис. 15. Схема установки для непрерывного экстрагирования с одновременным размолом сырья в среде экстрагента.

### Пульсация жидкости во взвешенном слое сырья

Для кинетики массообмена взвешенных твердых частиц сырья при наложении поля механических колебаний (пульсации, вибрации) на поток жидкости также характерно увеличение скорости контактирования фаз, причем в зависимости от направления подаваемых пульсаций (вертикальное или горизонтальное) оно не равнозначно. При вертикальной пульсации создаются условия, способствующие оседанию взвешенных частиц, так как при движении пульсирующей жидкости вниз ее скорость суммируется со скоростью свободного падения частицы в жидкости. Это наблюдается при значении критерия Фруда ( $Fr_m \geq 0,4$ ).

Значение критерия Фруда можно найти по формуле:

$$Fr_m = \omega^2 A / g . \quad (29)$$

По-видимому, при вертикальном способе пульсации жидкости (движение вниз) уменьшается скорость обте-

кания взвешенных частиц, так как скорости движения жидкости и частиц уравниваются. Этим можно объяснить относительно небольшую степень (на 10—15%) процесса интенсификации массообмена. При горизонтальном подведении механических колебаний к восходящему потоку жидкости, т. е. поперек ее движения, частицы сырья в большей степени будут испытывать динамическое воздействие среды.

Кинетика массообмена в системе твердая частица — среда для случая горизонтальной пульсации при восходящем движении жидкости описывается критериальным уравнением:

$$Nu = f(Pr, Ar, Re_m, I). \quad (30)$$

В случаях пульсации жидкости через взвешенный слой процесс можно представить как слагаемые двух состояний: когда через слой взвешенных частиц протекает (фильтруется) жидкость и когда частицы колеблются в жидкости. Такое сложное состояние среды и частицы описывается уравнением:

$$\frac{Nu_k}{Nu_0} = \left( \frac{Re_m}{Re_0} \right)^n = \left[ \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \left( \frac{\omega A}{Wg} \right)^2 \right]^{n/2}. \quad (31)$$

Здесь  $Nu_0$  соответствует условию взвешенного состояния частиц,  $\varepsilon_1$  — величина, учитывающая уменьшение скорости взвешивания частиц из-за увеличения турбулентной вязкости потока при наличии колебаний жидкой среды,  $\varepsilon_2$  — величина, связанная с инерционными свойствами частиц.

Зависимость  $Nu_k/Nu_0 = f(\omega A/Wg)$  в системе ординат выражается прямой линией, которая показывает, что при  $\omega A/Wg \geq 0,15$  влияние частотных колебаний тем больше, чем меньше размер частиц или скорость перехода их во взвешенное состояние  $Wg$ . Увеличение общего коэффициента массоотдачи в два-три раза для частиц небольшого размера отмечается при  $Re_m > 180$  и  $d/A < 0,42$ ; для взвеси с крупными частицами сырья при  $Re_m > 250$  и  $d/A > 0,7$ . В случае, если в процессе пульсации имеет место уменьшение размеров частиц, например при растворении или дроблении, то состояние среды и частицы будут описываться уравнением:

$$\frac{Nu_k}{Nu_0} = \sqrt{1 + \frac{\omega A}{Wg}}. \quad (32)$$

Для частного случая, когда процесс ведется при 25°C и исходные частицы имеют диаметр 0,6—0,16 см (при  $Re=285+2850$ ), а после измельчения 0,16—0,10 см (при  $Re=110-250$ ; числе  $Pg=600$ , частоте колебаний — 5+35 Гц, амплитуде — 0,1+0,4 см),  $Re_m$  изменяется от 90 до 610, а симплекс  $d/A$  меняется от 0,25 до 1,5. В этом случае уравнение 32 будет иметь вид:

$$\frac{Nu_k}{Nu_o} = 0,81 + 1,3 \frac{\omega A}{Wg} . \quad (33)$$

Пульсационные способы обработки лекарственного сырья успешно применяются в настоящее время для интенсификации процессов гомогенизации и перемешива-

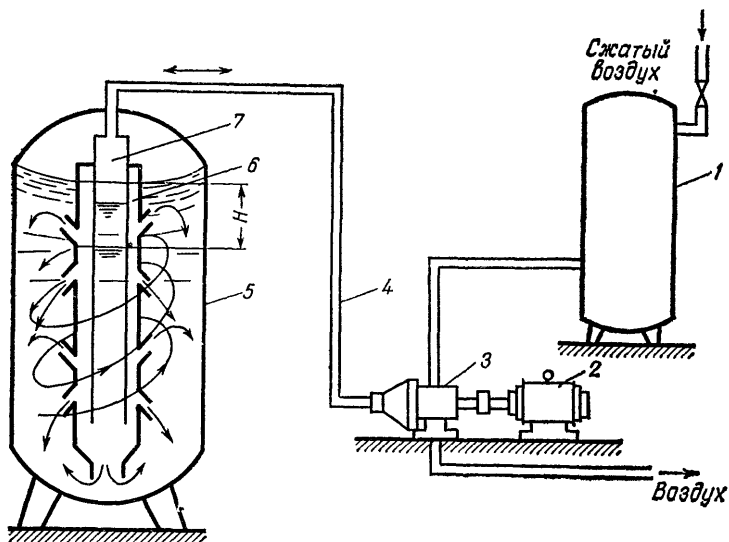


Рис. 16. Схема пульсационной пневматической установки.

ния, растворения труднорастворимых веществ, ускорения стадии экстрагирования биологически активных соединений. Частота пульсаций в современных пульсационных пневматических установках лежит в пределах 20—300 колебаний в минуту. Возвратно-поступательное движение жидкости придается с помощью различных двигателей (поршня, гибкой мембраны), передающих движение или непосредственно на жидкость или через газовый буфер. На рис. 16 приведена схема работы пульсацион-

ной пневматической установки. Жидкость в пульсационной камере (7) опускается под давлением воздуха, поступающего по пульсационной магистрали (4) из пульсатора (3), приводимого в движение электромотором (2). В результате возникновения перепада между уровнем жидкости в аппарате (5) и пульсационной камере она энергично поднимается вверх и выходит в разных направлениях из пульсационного устройства (6) в виде турбулентного потока струй. Специальное золотниково-распределительное устройство позволяет получить импульсы давления определенной формы и продолжительности. Пульсатор попеременно соединяет аппарат с линией давления и выхлопа [1].

Использование пульсации жидкости в процессе ее фильтрации также приводит к превышению производительности фильтрующей поверхности в 3—5 раз за счет того, что при обратном цикле часть фильтрата возвращается, очищая поры фильтра. Такой способ фильтрации удобен для разделения и концентрирования неразмываемых осадков и суспензий.

Метод пульсации жидкости используется также для ускорения экстракции.

Интенсификация массообменных процессов с помощью пульсации жидкости во взвешенном слое сырья впервые в нашей стране была применена Л. С. Казарновским и С. М. Каган (1961), предложившими использовать с этой целью вибратор. Переменное магнитное поле, созданное электромагнитами, вызывает вибрацию якоря, которая усиливается пружинными амортизаторами. Колебания якоря передаются вибрационной головке, конструктивно выполненной в виде тарелок, посаженных на шток, свободно перемещающихся вверх — вниз. Для проведения экстракции измельченное растительное сырье помещают в перколятор, заливают экстрагентом (1:10), в перколятор погружается головка вибратора. В промышленных условиях наибольший эффект использования электромагнитного вибратора был достигнут при его применении на шнековых установках для непрерывной противоточной экстракции при получении настоек боярышника, логахилуса, красавки и др. При применении вибратора вместо перколятора была использована рабочая камера, в которую подается сырье вместе с экстрагентом и через некоторое время автоматически отводится. Для полноты извлечения ос-

новых действующих веществ шрот после виброобработки при его движении по шнековому транспортеру промывается свежим экстрагентом. После этого экстрагент подается в камеру с сырьем для виброобработки, а промытая часть сырья отжимается. Метод вибрации экстрагента во взвешенном слое сырья позволяет вести процесс экстракции 1—2 ч вместо 48 ч при использовании обычных методов экстракции.

Интенсификация процесса экстракции алкалоидов скополии тангутской была достигнута при использовании вибрационного прибора ПВ-1, сконструированного в ЛФВНИИМП ММП. При частоте 40 Гц и времени экстракции 1 ч (40°C) выход алкалоидов составлял 92,2% [4].

В производственных условиях испытан также отечественный вибратор ВСП (частота 100 колебаний в минуту), работающий на переменном токе. С помощью этого аппарата в заводских условиях получены настойки полыни, пустырника, стручкового перца; в лабораторных условиях — настойки боярышника, валерианы, бадана. Время проведения экстракции с помощью вибратора ВСП также сокращалось в несколько раз [13, 14].

В настоящее время в производственных условиях находит применение более эффективное оборудование. Так, в химико-фармацевтической промышленности различные технологические гетерогенные процессы все чаще интенсифицируются с помощью роторно-пульсационных аппаратов — РПА [5], массоперенос в которых осуществляется по схеме наложения поля механических колебаний — пульсаций на движущийся поток жидкости, в которой находятся во взвешенном состоянии частицы сырья.

Эти аппараты сочетают в себе принципы работы коллоидных мельниц, дисмембраторов, сирен, насосов, смесителей. Они отличаются простотой конструкции и небольшими размерами. В роторно-пульсационном аппарате имеется два коаксиально расположенных ротора цилиндра с прорезями (отверстиями). При быстром вращении одного из цилиндров возникают сложные гидродинамические условия, характерные для многих типов массообменных приборов. Это связано с тем, что при работе роторно-пульсационного аппарата возникают: пульсация скоростей потока, турбулизация жидкости, особенно сильная в пристеночных областях аппарата, разно-



направленные поля скоростей, кавитационные процессы. РПА могут быть включены в периодический цикл по различным схемам.

На рис. 17 показана схема включения РПА проходного типа с внешней циркуляцией в рабочий цикл (для растворения, экстрагирования, других процессов) при приготовлении эмульсий, суспензий, мазей, паст, линиментов.

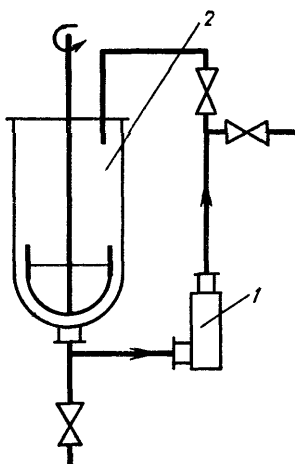


Рис. 17. Технологическая схема применения РПА с внешней циркуляцией. Обозначения в тексте.

Из рис. 17 видно, что роторно-пульсационный аппарат (1) циклично замкнут на емкость (2) с мешалкой (смеситель типа СРШ), где находится вся масса сырья, предназначенная для обработки. При небольших значениях вязкости и удельной нагрузке (сырье — экстрагент) менее 0,3 циркуляция среды осуществляется за счет работы самого РПА. В этих условиях необходимость в применении мешалки отпадает, так как циркуляция суспензии осуществляется за счет напора, создаваемого самим аппаратом РПА, при этом крупные частицы размельчаются в радиальном зазоре цилиндров. Как правило, процесс ведется до установления равновесия, после чего фазы разделяются.

Использование РПА для приготовления масла камфарного позволило в 50 раз сократить продолжительность растворения препарата и значительно снизить затраты электроэнергии и ручного труда по сравнению с существующей технологией. Аналогичная картина на-

блюдается при приготовлении мягких лекарственных форм эмульсионного типа: мази ихтиоловой, скипидарной на эмульсионной основе, линимента аммиачного; причем была получена высокая дисперсность фаз.

При изготовлении мягких лекарственных форм эмульсионно-суспензионного типа: мази цинковой, борного вазелина, линимента бальзамического (по Вишневскому) отпадает необходимость в стадии предварительного измельчения твердой фазы, так как путем подбора зазора между ротором и статором удается проводить измельчение твердых веществ до очень высокой степени дисперсности [8].

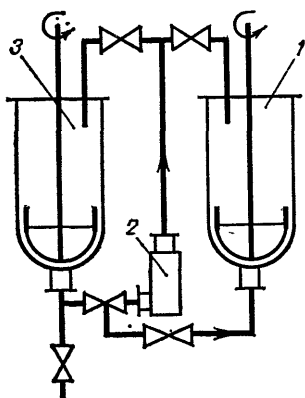


Рис. 18. Технологическая схема применения РПА с циркуляцией в два объема. Объяснения в тексте.

Внедрение циркуляционной схемы на экспериментально-производственной базе Института фармакохимии И. Г. Кутателадзе АН ГССР при выделении оксиметилантрахинонов не только исключило потери сырья, но и увеличило выход целевого продукта и дало экономический эффект, составляющий 20 тыс. р. в год [22]. Если вязкость среды повышена, а удельная нагрузка (соотношение сырье — экстракт) имеет высокое значение, в схему монтируется дополнительное устройство — насос. Недостаток такой схемы — большая длительность выработки сырья, так как за короткий промежуток времени не все объемы среды с одинаковой кратностью проходят через РПА ввиду значительной разницы в плотности частиц сырья и жидкой среды. Поэтому затруднено, например, изготовление линимента бальзамического (по Вишневскому) на стадии добавления аэросила. Под-

Ключение РПА по другой схеме (рис. 18) исключает «мертвые» зоны, так как обрабатываемая среда через РПА (2) прогоняется из одной загрузочной емкости (1) в другую (3) и обратно. Время получения готового продукта при достижении качественной и строго определенной кратности перегрузок объема среды сокращается в несколько раз при экономии электроэнергии в сравнении со временем его получения по схеме на рис. 17. Применение РПА по схеме, представленной на рис. 18, более совершенно и универсально.

Так, при поддержании необходимой температуры в емкостях и соответствующем режиме обработки в такой системе можно готовить мягкие лекарственные формы. Для этого в одной из емкостей получают более концентрированную дисперсную систему, которую затем равномерно смешивают с основой из другой емкости и т. д. Эффективность использования такой схемы работы РПА в сочетании с роликовым аппаратом при изготовлении мазей антибиотиков была подтверждена в производственных условиях объединения Мосмедпрепараты. При небольшой удельной нагрузке возможно использование РПА для интенсификации процесса экстрагирования лекарственного растительного и животного сырья по схемам, представленным на рис. 17 и 18 [9, 21].

Была показана возможность интенсификации с помощью РПА процесса экстракции инсулина из измельченных свежезамороженных поджелудочных желез крупного рогатого скота и свиней [7, 9].

При извлечении инсулина использовали РПА, состоящий из трех вращающихся и трех чередующихся с ним неподвижных цилиндров с прорезями 10 и 5 мм соответственно, встроенных в корпус центробежного насоса (мощность 10 кВт, скорость вращения 2820 об/мин). Диаметр наружного цилиндра 180 мм, зазор между цилиндрами 0,5 мм. РПА устанавливается в циркуляционный контур с экстрактором (емкость с мешалкой) (см. рис. 17). Процесс экстракции осуществлялся при непрерывной прокачке через систему экстрагента и измельченного сырья в течение различного времени. В табл. 13 приведены результаты первой ступени экстракции инсулина. Степень нарастания активности инсулина при экстрагировании в РПА в сравнении с обычным экстрагированием значительно выше. Уже через 60—90 мин экстракции достигается максимум концентрации инсулина. При этом

Таблица 13 Влияние метода выделения инсулина на его активность

Экстракция с помощью	Активность инсулина, ед/мл, через				
	10 мин	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
РПА (1-я серия опытов)	—	1,401	2,570	2,741	2,387
РПА (2-я серия опытов)	1,963	2,189	2,387	1,678	—
Мешалки (существующий метод)	—	0,333	1,202	—	1,246

увеличивается выход инсулина в 1½ раза, а процесс его извлечения сокращается почти в 2 раза.

При экстракции обычным методом выделялось инсулина через 150 мин — 1,507 ед/мл, через 180 мин — 1,643 ед/мл. Вместе с тем через 2—3 ч экстракции наблюдалось ферментативное разложение инсулина.

При экстрагировании танина из измельченных галловых орешков (3—5 мм) сырье засыпается в экстрактор с мешалкой, заливается экстрагентом (≈ 1 : 6), включается РПА, замкнутый с экстрактором в циркуляционный контур по схеме рис. 17. Схема роторно-пульсационного аппарата, используемого для этого, приведена на рис. 19. Он состоит из корпуса (1), наружного цилиндра — ротора (3) и внутреннего цилиндра — статора (2). Цилиндры имеют 15 прорезей размером 15×10 мм, диаметр ротора — 128 мм. Для улучшения транспортировки обрабатываемой среды на роторе имеются радиальные лопасти (4). Зазор между цилиндрами изменяется до размеров 0,35 мм, 1,05 мм, 2 мм; скорость вращения ротора также может варьировать.

Исследования по извлечению танина при различных скоростях вращения ротора РПА (720, 940, 1460, 2960 об/мин) показывают, что с увеличением скорости вращения время процесса экстракции сокращается с 90 до 25 мин, а выход танина увеличивается с 69,5 до 77%. Аналогичная картина отмечается при уменьшении радиального зазора между цилиндрами РПА. Контрольные извлечения танина по существующей методике (в экстракторе с пропеллерной мешалкой, вращающейся со ско-

ростью 1400 об/мин) показывают, что через 3 ч степень извлечения танина составляет 48,5%.

Было также установлено, что степень дисперсности сырья (2—7 мм) не влияет на процесс экстракции, проводимый с помощью РПА. Для осуществления различных массообменных процессов, в том числе и экстракции различных видов лекарственного растительного сырья (находящегося во взвешенном состоянии в движущемся

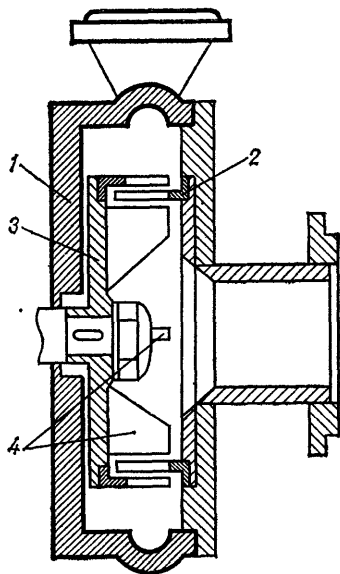


Рис. 19. Схема РПА.  
Объяснения в тексте

потоке жидкости), можно применить устройство, в основе которого лежит использование принципа трубки Вентури с многократными чередованиями сужений и расширений [3]. Если через такую трубку с определенной скоростью прогонять жидкость, содержащую твердую фазу, то в элементах с меньшим сечением скорость прохождения потока увеличится, возникнет перепад давления  $P_2 - P_1$  (где  $P_2, P_1$  — давление в жидкости до и после прохождения через трубку). В результате в жидкости возникают зоны ее разрыва — каверны, т. е. образуется кавитация. Кавитирующая жидкость, проходя через фланцы, попадает в зону с повышенным давлением (скорость ее течения уменьшается). Каверны захлопываются.

В момент захлопывания газопарового пузырька возникают мощные гидродинамические удары, способствующие диспергированию частиц.

С целью создания большего диспергирующего эффекта можно суживающие элементы трубы, через которые прогоняется жидкость с твердой фазой, выполнить в виде двух труб, под углом входящих в элемент расширения. В результате такой реконструкции трубки Вентури в зоне кавитации за счет столкновения встречных струй создаются благоприятные гидродинамические условия для дополнительного измельчения сырья и интенсификации массообменных процессов.

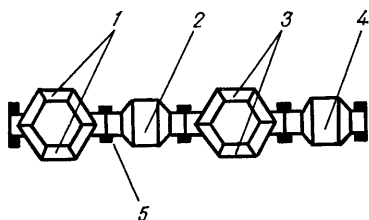


Рис 20. Гидродинамический пульсатор для проведения высокоинтенсивных массообменных процессов. Объяснения в тексте.

На рис. 20 приведена схема устройства, представляющего трубопровод с элементами расширения (2,4), в которые через фланцы (5) и под углом входят по две изогнутые трубы одинакового диаметра, примыкающие обоими концами друг к другу. При прокачивании обрабатываемой суспензии с определенной скоростью внутри элементов трубы (2,4), общее сечение которых больше, чем элементов (1, 3), образуется зона кавитации, где и происходит основной массообмен [3].

### Пульсация жидкости сквозь слой сырья

При получении настоек, экстрактов и других извлечений из растительного и животного сырья технология выделения основных действующих веществ чаще всего предполагает процесс, когда пористый слой сырья пропитан экстрагентом (мацерация) или же экстрагент медленно протекает через основную массу сырья (перколяция). Эти процессы довольно продолжительны, и изыскание методов, увеличивающих скорость массопередачи в условиях прохождения жидкости через неподвижный слой, является важным вопросом.

Если допустить, что в процессе извлечения размер частиц не изменяется, а порозность слоя составляет около 40% (что отражает истинную картину, так как экстрагент равномерно проходит через слой сырья), коэффициент массопередачи определяется по уравнению:

$$K_0 = - \frac{u}{\sigma H} \ln \left( 1 - \frac{C_z}{C_s} \right). \quad (34)$$

При придании потоку равномерной пульсации вместо значения  $C_z$  должно быть значение  $C_k$

$$K_k = - \frac{u}{\sigma H} \ln \left( 1 - \frac{C_k}{C_s} \right), \quad (35)$$

где  $u$  — скорость потока, м/с;  $\sigma$  — удельная поверхность, мг;  $H$  — высота слоя сырья, м;  $C_z$ ,  $C_k$ ,  $C_s$  — концентрации раствора на выходе из слоя при равномерном, пульсирующем потоке и при насыщении, %;  $K_0$ ,  $K_k$  — коэффициенты массоотдачи при равномерном потоке и при колебании.

Так как практически  $K_k/K_0$  соответствует  $Nu_k/Nu_0$ , уравнение массопередачи для случая пульсации жидкости, равномерно протекающей через неподвижный пористый слой сырья, принимает вид:

$$\frac{Nu_k}{Nu_0} = f(Re_m^1, \varphi_1, I, Pr), \quad (36)$$

где  $Re_m^1 = \omega dA/\nu$  модифицированный критерий Рейнгольдса;  $\varphi_1 = u/\omega A$  — критерий соотношения скоростей.

В модельном эксперименте, когда высота слоя сырья составляла 8—10 см, диаметр шарообразных частиц 0,50—0,57 см, измельченных 0,25—0,40 см, скорость протока жидкости для крупных частиц 0,17—7,25 см/с, для измельченных 0,16—4,27 см/с, критерий  $Re$  менялся от 9,4 до 415 и от 4,5 до 270, свободный объем слоя для шарообразных частиц составлял 42,2%, для измельченных 17%, частота пульсаций восходящего потока жидкости 0,6—6,5 Гц, амплитуда 0,12 и 0,35 см, интенсивность колебаний 0,21—2,6 см/с, модифицированный  $Re_m$  изменялся от 6 до 115, наложение поля механических колебаний улучшало условия обтекания частиц, в результате чего увеличивалась концентрация экстракта на выходе, в особенности для слоя шарообразных частиц в области  $Re_\phi < 130$  (символ  $\phi$  — при фильтрации) и в об-

ласти  $\omega A/u < 2,5$ , где отмечалось увеличение коэффициента массоотдачи в  $3^{1/2}$ — $4^{1/2}$  раза.

Частное уравнение массопереноса для приведенных выше параметров опыта в случае, когда частицы имели шарообразную форму, приобретает следующий вид:

$$\frac{Nu_k}{Nu_0} = 1,15 \left( \frac{\omega A}{u} \right)^{0,41} \left( \frac{\omega dA}{v} \right)^{0,21} . \quad (37)$$

Для мелкоизмельченных частиц:

$$\frac{Nu_k^1}{Nu_0^1} = 1,22 \left( \frac{\omega A}{u} \right)^{0,35} \left( \frac{\omega dA}{v} \right)^{0,18} . \quad (38)$$

Интенсификация процесса при пульсации потока жидкости, протекающей через слой сырья, объясняется в первую очередь турбулизацией пограничного слоя, уменьшением его толщины, разрушением застойных зон в точке соприкосновения частиц. Из этого следует, что механические колебания низких частот значительно ускоряют и интенсифицируют процессы массообмена за счет более полного контакта жидкости с частицами твердой фазы. Так, если в процессе противоточной экстракции участвует 20—25% всей внешней поверхности частиц, то при наложении низкочастотного механического поля и при оптимальных параметрах колебания активная поверхность частиц приближается к 100%. Кроме того, при возвратно-

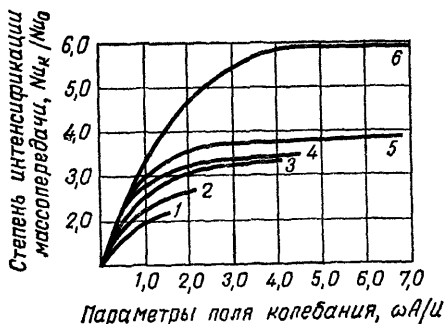


Рис. 21. Зависимость степени интенсивности массообмена в слое сырья от интенсивности пульсации потока жидкости. Объяснения в тексте.

поступательном движении жидкости во время обратного импульса создается кипящий слой сырья, а при прямом импульсе жидкость интенсивно фильтруется [25].



Этим объясняется увеличение интенсификации массопередачи в  $4\frac{1}{2}$  раза при экстракции шарообразных частиц и в  $3\frac{1}{2}$  раза при экстракции мелкоизмельченно сырья по сравнению с обычными способами экстракции.

На рис. 21 показана зависимость  $Nu_k/Nu_0$  от  $\omega A/u$ . Как видно из кривых рис. 21, степень интенсификации процесса возрастает от 2 до  $4\frac{1}{2}$  при  $\omega A/u < 2,5$  (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют  $\omega A$ , равному соответственно 0,21; 0,38; 0,56; 0,64; 1,11; 1,87).

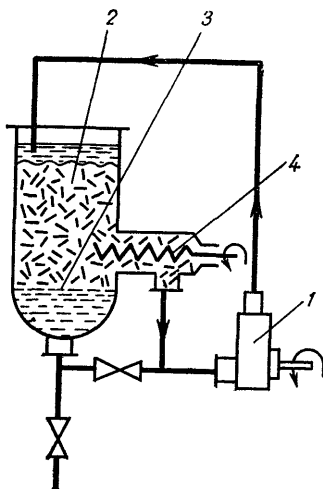


Рис. 22. Схема использования РПА при экстракции.

Проверка эффективности метода пульсации жидкости через слой лекарственного сырья (измельченных корневищ с корнями валерианы), создаваемой с помощью эксцентрика, соединенного через шток с нижней подвижной мембраной экстрактора, показала, что скорость экстракции при изменении частоты пульсации от 1,5 до 6,6, колебаний и амплитуды от 1 до 4 мм практически не изменяется. Общая продолжительность процесса с 18 ч сокращается до  $4\frac{1}{2}$  ч, что также не всегда приемлемо. В связи с этим метод возвратно-поступательного движения жидкости при экстракции лекарственного сырья не нашел применения. На практике среди высокоэффективных аппаратов, в основу которых лег принцип протекания пульсирующей жидкости через пористый слой сырья,

нашел применение аппарат, схема которого представлена на рис. 22 [6]. Эта схема применима при высоких содержаниях твердой фазы, когда необходимо получать концентрированные извлечения. Она предполагает использование РПА (1) диффузора с нижней перфорированной перегородкой (3), на которую помещается сырье (2), подаваемое с помощью питателя (4). Линия всасывания РПА соединена с нижней частью экстрактора, а линия нагнетания с верхней. Питатель (шнек) для транспорта твердого материала соединен трубопроводом с линией всасывания.

С целью устранения забивки рабочих частей РПА, а также создания необходимых гидродинамических условий у частицы сырья экстрагент с необходимой кратностью циркулирует через РПА по твердой фазе [7]. Для этого РПА замкнут в циркуляционном контуре на экстрактор. Жидкая фаза поступает в РПА из нижнего вентиля экстрактора, а твердая фаза дозируется шнеком сверху, что обеспечивает необходимую кратность движения обеих фаз, интенсификацию процесса и его эффективность. Эта схема была испытана для извлечения танина из орешков галлов, масла из семян шиповника. В экстрактор загружают сырье и заливают экстрагент. При включенных РПА и шнеке происходит циркуляция экстрагента и сырья, которое может дополнительно измельчаться в РПА. Для этого при проведенной схеме можно осуществлять три режима работы при соотношении фаз 1 : 2 (сырье — экстрагент). В первом режиме происходит только циркуляция экстрагента через слой измельченного (3—5 мм) сырья. Степень извлечения танина через 60 мин составила 18%. Во втором режиме вместе с РПА включен и шнек, подающий твердую фазу в циркуляционный контур. При общем соотношении фаз 1 : 2 в РПА это соотношение составляло 1 : 5 — 1 : 6 с одновременным диспергированием в РПА сырья. Оптимальная степень истощения сырья через 40 мин составила 25—27%. При использовании тонкоизмельченного сырья (третий режим) этот же уровень истощения был достигнут через 20 мин. Из полученных результатов ясно, что наилучший вариант использования РПА — экстракция с одновременным измельчением сырья.

Существуют специально сконструированные для химико-фармацевтической промышленности роторно-пульсационные аппараты НПО «Прогресс» (Ленинград).

Для мелкомасштабных производств применим РПА-100 (диаметр ротора 100 мм, скорость вращения 950—4500 об/мин, мощность двигателя 1,5 кВт).

Для среднетоннажных производств возможно применять устройство РПА-160 (диаметр ротора 160 мм, скорость вращения ротора 3000 об/мин, мощность 10 кВт) с комплектом оборудования.

Для приготовления мягких лекарственных форм в непрерывном режиме возможно сочетание нескольких РПА. Это позволит добиться необходимого смещения диспергирования фаз и гомогенизации системы в целом.

При непрерывном процессе экстрагирования рационально использовать противоточную ступенчатую схему с применением в качестве смесителей РПА, а для разделения фаз — сепараторов или центрифуг [5].

К модификации схемы движения пульсирующей жидкости через неподвижный слой сырья можно отнести устройства, предназначенные для многотоннажных химико-фармацевтических производств (для экстрагирования крупнорезаного или неизмельченного сырья: корневища с корнями, ветки, кора, ореховые околоплодники и т. д.). В этих устройствах слой сырья, предназначенный для экстрагирования, лежит на станине, по которой проходят катки-бегуны массой 200—300 кг, соединенные общей осью. Станина выполнена в виде плоской чаши со сплошными вертикальными бортами, что обеспечивает возможность заливать сырье экстрагентом (водой) на высоту не более трети диаметра катка. Мощный мотор через понижающий редуктор приводит в движение горизонтальную ось, на которой установлены тяжелые катки. При их движении под действием силы тяжести происходит не только раздавливание (расплющивание) ткани сырья, но и принудительное выдавливание внутриклеточного содержимого и обезвоживание сырья. В момент сдвига катка сдавленные клетки начинают расправляться (в силу упругих сил деформации), экстрагент как бы засасывается в трещины и поры, образуются сложные гидродинамические потоки жидкости (ламинарные и турбулентные), которые способствуют растворению и смыву содержимого из обнаженных тканей сырья. Так как набегание катков на частицы сырья совершается многократно, степень его истощения наступает довольно быстро. Очевидно, применение такого способа экстрагирования перспективно в

режиме непрерывного процесса для массовой обработки больших партий сырья.

Иногда сильное поле низких частот возникает спонтанно, в результате работы отдельных узлов оборудования. Так, при обработке в промышленных условиях различного лекарственного сырья: элеутерококка, золотого корня, левзеи, валерианы и др. ввиду большой плотности изрезанных корневищ с корнями, одревесневших веток ( $1000 \text{ кг/м}^3$ ) оптимальное соотношение сырье — экстрагент составляет  $1:3$  —  $1:3,5$ . Перемешивание таких плотных систем с помощью мешалок мало приемлемо, наиболее эффективным является пневматический способ.

Выполнение замкнутого газового цикла в трехфазном вихревом слое создает низкочастотные колебания среды, возникающие при образовании газовых пузырей на входе в секционный экстрактор газовой фазы [29].

В результате наложения на процесс экстракции низкочастотного поля механического происхождения происходит разрыхление сырья, улучшается подвод экстрагента к «мертвым» зонам, увеличивается общий массообмен.

Таким образом, наложение полей колебаний при малых энергозатратах производства является достаточно мощным средством воздействия на лекарственное сырье. Интенсивность низкочастотных колебаний зависит не только от амплитуды и частоты их источника, но и способа сообщения колебаний взаимодействующим фазам. Наибольшее значение интенсификации процесса отмечается при сообщении колебаний твердой фазе [26].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ.— М.: Химия.— 1977,— 272 с.
2. Аксельруд Г. А., Фиклистов И. Н., Креховецкий О. М. Экстракция из твердых тел и растворение при импульсном воздействии среды.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 32—33.
3. Александров Л. Г., Касьянов Г. И., Леончик Б. И. Устройство для массообмена. Авт. свид. СССР № 507332. Бюл. откр., изобр., пром. обр., тов. знаки. 1976, № 11, с. 41.
4. Астахова Т. В., Минаца С. А., Кузьмина Н. М. Оптимизация про-

- цесса экстракции алкалоидов, выделение и изучение неидентифицированного основания из подземной части скополии тангутской.— В кн.: Материалы 3-го Всерос. съезда фармацевтов. Свердловск, 1975, с. 157—158.
5. Балабудкин М. А. Совершенствование технологии изготовления лекарств путем применения роторно-пульсационных аппаратов.— Хим.-фарм. журн., 1978, т. 12, № 5, с. 114—117.
  6. Балабудкин М. А., Леквешвили М. В. Усовершенствование процесса экстракции в диффузорах.— Хим.-фарм. журн., 1977, № 8, с. 62—64.
  7. Балабудкин М. А., Леквешвили М. В., Борисов Г. Н. О совершенствовании технологии экстрагирования путем применения аппаратов роторно-пульсационного типа.— В кн.: Совершенствование теории и практики техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 117—119.
  8. Балабудкин М. А., Фроленко В. М., Сушков С. Н., Борисов Г. Н. О совершенствовании технологии приготовления медицинских растворов и мягких лекарственных форм. В кн.: Материалы 3-го Всероссийск. съезда фармацевтов. Свердловск, 1975, с. 135—136.
  9. Балабудкин М. А., Царенков В. М., Игнатьева Л. П. и др. О применении аппарата роторно-пульсационного типа для интенсификации экстракции инсулина. Хим.-фарм. журн., 1973, № 5, с. 37—39.
  10. Бережная Л. А., Пшук Ю. Г., Куянцева А. М. О производстве извлечения травы горичвета экстрагированием с измельчением сырья в водной среде.— Фарм. журн., 1979, № 1, с. 59—62.
  11. Бобылев Р. В. Об экстрагировании растительного сырья в турбулентном потоке экстрагента.— В кн.: Биофармацевтические аспекты получения и назначения лекарств. М., 1971, с. 46—50.
  12. Вейдернас Н., Кириш Л., Кейх Э. и др. Приготовление водных извлечений при помощи турбо- или вихревой экстракции. Сообщ. I. Извлечение из листьев толокнянки и корней первоцвета.— В кн.: Уч. записки Тартуск. ун-та, 1971, вып. 270, с. 80.
  13. Власова В. Ф., Калугина К. И., Левитте Н. Л. Опыт применения вибрационного прибора для получения извлечений из лекарственного растительного сырья.— В кн.: Лекарственные и сырьевые ресурсы Иркутской области. Иркутск, 1968, т. 5, с. 114—121.
  14. Власова В. Ф., Карабашева И. Н., Левитте Н. А. и др. Опыт применения вибрационного прибора для получения извлечений из лекарственного растительного сырья. В кн.: Материалы 1-го Всероссийск. съезда фармацевтов. М., 1964, с. 153—162.
  15. Гончаренко Г. К. Экстракция лекарственных веществ из растительного сырья.— Харьков, 1972, 50 с.
  16. Гончаренко Г. К., Бугрим Н. А. Экстракция из тонкоизмельченного растительного лекарственного сырья.— В кн.: Труды Харьковск. НИХФИ, 1957, т. 2, с. 101—103.
  17. Гончаренко Г. К., Орлова Е. И. Пути интенсификации процесса

- экстракции в периодических условиях.— Мед. пром., 1966. № 6, с. 43—46.
18. *Громова Н. А., Розенцвейг П. Э.* Ускорение процесса экстрагирования с применением вихревой экстракции.— Мед. пром., 1965, № 2, с. 42—45.
  19. *Дымченко Е. И.* Способ экстрагирования свежего растительного сырья. Авт. св. СССР, кл. А, 61 К 27/14 № 468 630, опубл. 24.09.75.
  20. *Казарновский Л. С., Коган С. М.* Ускорение процесса экстрагирования с применением электромагнитного вибратора.— Мед. пром., 1961, № 10, с. 35—38.
  21. *Лекаеишвили В. М., Балабудкин М. А., Борисов Г. Н.* Экстракция танина из галловых орешков в роторно-пульсационном аппарате. Хим.-фарм. журн., 1975, № 12, с. 39—42.
  22. *Лекаеишвили М. В., Балабудкин М. А., Гоциридзе А. В.* и др. Экстрагирование лекарственных веществ с одновременным диспергированием растительного сырья. В кн.: Материалы 1-го съезда фармацевтов Грузии. Тбилиси, 1978, с. 273—275.
  23. *Муравьев И. А., Пшуков Ю. Г., Бережная Л. А.* Интенсификация экстрагирования при определении экстрактивных веществ в растительном сырье.— Фармация, 1976, № 4, с. 16—20.
  24. *Муравьев И. А., Пшуков Ю. Г., Молчанов Г. И.* и др. Пути интенсификации процесса экстрагирования растительного сырья и совершенствование способов его расчета. В кн.: Материалы 2-го Всесоюзн. съезда фармацевтов. Рига, 1974, с. 88—89.
  25. *Орлова Т. И., Полтавец В. И.* Исследование противоточного пульсационного процесса в системе твердое тело — жидкость. В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 38—39.
  26. *Поперечный А. Н.* Интенсификация процесса экстрагирования эфиромасличного сырья с помощью низкочастотных колебаний. В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 41.
  27. *Поперечный А. Н., Жучков А. П., Бирюков Ю. И.* и др. Вибрационный экстрактор непрерывного действия.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 110—111.
  28. *Рыжов Н. Н., Кечатов Е. А.* Приготовление настойки валерианы в процессе диспергирования сырья в среде экстрагента. В кн.: Материалы Всесоюзн. научн. конф. по совершенствованию производства лекарств и галеновых препаратов. Ташкент, 1969, с. 162—163.
  29. *Чистухин Ю. Г., Полтавец В. И.* О возможности экстрагирования веществ из растительного сырья в противоточном трехфазном слое.— В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 60—61.

30. *Шилов Ю. М.* Некоторые материалы об извлечении действующих веществ из лекарственного растительного сырья в процессе его диспергирования. Сб. научн. трудов ЦАНИИ, М., 1961, т. 2, с. 65—68.
31. *Züdde K. H.* Die Turboextraction, Ein neus Verfahren zur schnellen Herstellung von Tincturen. «Apot. Ztg», 1961, 106, S. 1092—1097.
32. *Melichar M., Ruser V.* Viriva extrakce jako metoda pripravy nekterych galenik.—Ceskosl. Farmacie, 1953, vol. 2, p. 338.
33. *Gstirner F., Manns G.* Über die Bereitung von Tincturen durch Wirbelextraction.—Pharm. Z. verein. apot. L., 1963, Bd 108, S. 440—445.
34. *Walter W., Steiger K. J.* Die Turboextraction ein Extractionsverfahren für den Kleinbetrieb. Informationsdienst Arbeitsgemeinschaft Pharmaz. Verfahrenstechnik, 1964, Bd 4, S. 102—119.

### Глава III

## Импульсная обработка лекарственного сырья

Интенсификация основной массы процессов в химико-фармацевтической промышленности связана с ускорением массообмена в системе твердое тело — жидкость. Под твердым телом здесь подразумеваются истинно твердые вещества, имеющие кристаллическую структуру, а также анизотропные тела — растительные или животные ткани, аморфные соединения.

В настоящее время имеется большой опыт по внедрению новейших методов, интенсифицирующих массообмен в системе твердое тело — жидкость, в основе которых лежит метод передачи системе вибраций, пульсаций или колебаний различных амплитуд, частот и интенсивностей. При всех положительных качествах основным недостатком этих методов являются большие энергозатраты, так как в каждом случае интенсификации массообмена электрическая энергия преобразуется в кинетическую энергию жидкости многоступенчато, т. е. коэффициент полезного действия таких установок, создающих в жидкости пульсации, вибрации и т. д., меньше, чем у одноступенчатых.

Исходя из этого, перспективно использование устройств с минимумом ступеней преобразования. К ним относятся, кроме механических и гидравлических, электроимпульсные, магнитоимпульсные, оптикоимпульсные (лазерные) устройства.

При механическом способе наложения на среду колебательных силовых полей ускорение диффузионного механизма массопереноса хорошо проявляется в области достаточно низких частот колебаний 3—50 Гц [14] при малых размерах частиц.

При электроимпульсном способе интенсификации процесса колебательное движение жидкости получается при создании в ней высоковольтного разряда, который образуется в результате накопления (аккумулирования) электрической энергии, а затем ее выделения в очень короткие промежутки времени. Высокое значение мгновенной мощности, которая выделяется в импульсном элект-



рическом пробое жидкости при разряде конденсатора, создает в быстрорасширяющемся искровом канале ряд явлений, обуславливающих электрогидравлический эффект. Среди них: мощное импульсное электромагнитное излучение, сопровождающее разряд, высокое импульсное давление, возникающее в среде в результате образования ударных волн и достигающее десятков тысяч атмосфер и вызывающее перемещение жидкости со скоростью сотен метров в секунду; полидисперсное ультразвуковое излучение, создающее пульсации газовых включений и полости, импульсную кавитацию в большом объеме среды; воздействие плазмы искры, несущей в своем спектре широкий диапазон инфракрасного, ультрафиолетового, жесткого излучения.

Все эти факторы, за исключением последнего, не только увеличивают скорость обтекания частиц твердой фазы и снижают внешнедиффузионное сопротивление (действие больших амплитуд, знакопеременного давления, низких частот колебаний), но и устраняют экстрагирование частиц, из которых ведется экстрагирование различными примесями или продуктами (высокие частоты). Фактически электрогидравлический удар искрового разряда следует относить к типу микровзрыва и механизм его воздействия в области гидродинамики следует рассматривать с этих позиций. Влияние плазмы разряда в связи с ее специфичностью может быть использовано в области ускорения химических процессов при получении новых веществ, полимеризации, для стерилизации и обеспложивания сред и т. д.

В связи с выявлением интенсификации массообмена на стадии экстрагирования с использованием низковольтного электрогидравлического эффекта (менее 380 В) создана аппаратура для ведения массообмена, которая может быть использована химико-фармацевтическими предприятиями.

Аналогично электрогидравлическому эффекту существует светогидравлический эффект. Сильные гидравлические волны возникают внутри жидкости при поглощении ею светового луча квантового генератора (лазера). Эффект усиливается, если жидкость не бесцветна, а тела, погруженные в нее, способны поглощать свет сфокусированного луча.

При этом отмечается не только интенсивная турбулизация жидкости, вплоть до выброса ее из емкости, но и

значительная деформация погруженных в жидкость частиц сырья с разрывом клеток, вызванным возникновением избыточного давления в ударной волне — порядка миллиона атмосфер. Эффект проявляется в еще более короткие промежутки времени, чем при электрическом разряде, что обусловлено малой длительностью светового импульса, несущего заряд энергии большой мощности [13].

Использование квантовых генераторов в химико-фармацевтическом производстве — совершенно новая и малоизученная область, требующая тщательного исследования. В настоящее время лазерная техника достаточно уверенно используется в отдельных отраслях медицины и биологии при облучении различных органов и тканей, биологических субстратов. Выявлены параметры излучения, влияющие на технологические процессы, мощность падающего светового луча, длины волны, плотность энергии и т. д. [8]. Была сделана попытка использования энергии квантового генератора (гелий-неонового лазера) с длиной волны 633 нм и мощностью на выходе из генератора трубки 25 МВт и 2 МВт при стерилизации термолабильных инъекционных растворов и порошков: спазмолитина, апрофена, тифена. Исследования состава лекарств путем тонкослойной хроматографии и микробиологическая оценка их стерильности дали обнадеживающие результаты [24].

В настоящее время имеются сведения о действии лазерного излучения (гелий-неонового лазера) при экспозиции от 10 до 40 мин на наиболее распространенные микроорганизмы: стафилококк патогенный, кишечную палочку, вульгарный протей, синегнойную палочку и др. Установлено, что лазерный луч оказывает бактериостатический эффект, причем степень последнего зависит от мощности излучения и продолжительности воздействия. Выявлено и некоторое ингибирующее действие лазерного излучения на микроорганизмы, являющиеся возбудителями раневой инфекции [7].

Из сказанного следует, что современные темпы развития науки и техники требуют проведения процессов переработки сырья в экстремальных условиях, значительно интенсифицирующих общий процесс. Среди многочисленных факторов внешнего воздействия ведущими являются скоростные изменения температуры и давления. Изменение этих параметров может быть достигнуто с помощью

различных физических и электрофизических приемов, химического взрыва, создающего давление до  $1 \times 10^{10}$  Па, импульсного магнитного поля ( $1 \times 10^9$  Па), термического и механического действия лазерного излучения на жидкость ( $2-3 \times 10^{22}$  Па), акустического излучения и импульсного электрического разряда (до  $10^9$  Па) [12]. Преимущество электрогидравлического эффекта по сравнению с любым из перечисленных методов заключается в большей надежности и воспроизводимости процесса, возможности его автоматизации, т. е. использования в поточных линиях и системах, хотя каждый из них в отдельности имеет и свои специфические преимущества.

Например, в области малых энергий единичного воздействия ( $1-1000$  Дж), когда возникает необходимость применения очень коротких (до десяти наносекунд) импульсов воздействия, преимущество имеет светогидравлический эффект, создаваемый лазерным импульсом [20], а при обработке проводящих электрический ток материалов преимущество следует отдавать высокоинтенсивным импульсным полям [17]. В связи с ограниченностью сведений о применении лазерной технологии в фармации этот вопрос в книге специально не рассматривается.

### **Механизм образования электроимпульсного разряда**

Разрядно-импульсная технология, в которой используется электрогидравлический эффект, находит все более широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и в химико-фармацевтической промышленности, в различных теплообменных аппаратах, для ускорения стадии диспергирования и растворения отдельных лекарственных веществ, в процессах экстракции, гомогенизации и др.

К сожалению, пока нет достаточно полного теоретического объяснения физической картины образования электрического разряда-пробоя жидкостного промежутка в межэлектродном пространстве и влияния различных факторов на процесс возникновения электрогидравлического удара, особенно в электропроводных жидкостях. Это касается как механизма пробоя — кинематики развития, так и кинетики массообмена (внешней и внутренней диффузии) при использовании этого метода в системе твердое тело — жидкость. Поскольку при обработке

лекарственного сырья, как правило, имеют дело с концентрированными системами — суспензиями различного происхождения, важно знать влияние экранирования поверхности контакта фаз газообразными, жидкими или твердыми продуктами обработки сырья. Механизм электрического разряда в жидкой среде изучен недостаточно полно в связи с тем, что явления, сопровождающие его, находятся на стыке многих наук. Тем не менее из всего многообразия явлений, возникающих при электрическом разряде, чаще всего используется энергия ударных волн.

Схематически картина образования разряда в жидкости выглядит следующим образом. Если на два электрода, находящихся в жидкости на некотором расстоянии друг от друга, подать высокое напряжение, то в межэлектродном пространстве образуется токопроводящий канал, в котором затраты энергии будут определяться током ионной проводимости. Затраты связаны с сообщением жидкости в межэлектродном пространстве джоулевой теплоты.

Время формирования стадии уменьшается с увеличением напряжения и электропроводности среды [16]. Затем в межэлектродном пространстве образуется пробой с образованием серии растущих лидеров. Лидер — это ионизированный ярко светящийся канал диаметром 0,1—2 мм, окруженный зоной свечения. Лидерная фаза пробоя возникает лишь тогда, когда температура в канале достигает нескольких тысяч градусов [17]. Фаза существует до момента достижения лидером противоположного электрода. Так как в зоне пробоя возникает несколько лидеров, площадь канала быстро увеличивается — расширяется.

На втором этапе развития разряда выделяется большая часть накопленной энергии протекающего по каналу тока. Ввиду малой площади канала плотность тока здесь очень велика. Разряд при разности потенциалов между электродами 60—100 кВ, с амплитудой тока в несколько тысяч ампер вызывает в расширяющемся с огромной скоростью канале разряда резкое повышение давления вследствие несжимаемости жидкости. Этот импульс давления с крутым фронтом называется электрогидравлическим ударом [5, 18]. При расширении канала жидкость как бы отбрасывается от него, создавая мощный поток среды, в которой образуются разрывы ее сплошности, кавитационные газовые полости. При отражении от стенок

аппарата и мембран ударные волны интерферируют, создавая дополнительную турбулентность. На рис. 23 показана схема возникновения электрогидравлического эффекта в жидкости (2) при различных расположениях границ раздела (1 — воздух). Если имеется свободная поверхность жидкости (4), то при возникновении разряда в ней формируются: зона кавитации (5), ударная волна (6), газовый пузырь (7), волна разряжения (8). Если в жидкости установлена преграда — мембрана (3), эти

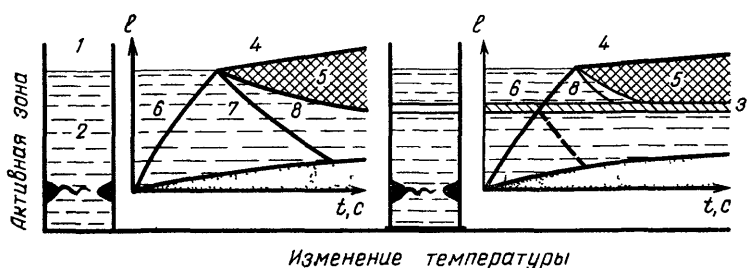


Рис. 23. Электрогидравлические эффекты при различных расположениях границ раздела. Объяснения в тексте.

эффекты повторяются с некоторыми изменениями, которые хорошо видны на схеме. В первый момент мембрана пропускает ударную волну через себя неполностью, часть ее отражается в виде волны сжатия, а прошедшая формирует после отражения от поверхности жидкости волну разряжения, в которой образуются разрывы сплошности жидкости — кавитирующая область [18].

Энергия расходящейся жидкости и ударной волны как раз и есть тот фактор, который используется в различных технологических процессах: дроблении, диспергировании, растворении, экстракции и т. д.

Таким образом, разрядный промежуток представляет собой плотную низкотемпературную плазму, а канал разряда в жидкости является источником волн сжатия, вид и форма которых во многом зависят от механизма образования разряда, гидродинамики среды, состояния фаз, геометрических размеров емкости.

Нарастание тока ионной проводимости зависит от роста системы лидеров, а также от увеличения электропроводности жидкости, что в конечном итоге приводит к росту гидроакустических эффектов. Как правило, в жидко-

сти, где происходит обработка лекарственного сырья, формирование пробоя идет с некоторым запаздыванием. Затраты энергии  $\Delta W$  в стадии формирования заряда выражаются формулой:

$$\Delta W = kl \delta_{\text{нв}} (S_a + S_o), \quad (40)$$

где  $l$  — межэлектродное расстояние, мм;  $\delta_{\text{нв}}$  — удельная электропроводность,  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $S_a$  — поверхность неизолированной части положительного стержня,  $\text{см}^2$ ;  $k$  — постоянная,  $\text{с}/\text{м}^2$ ;  $S_o$  — постоянная,  $\text{см}^2$ .

Скорость выделения энергии в канале разряда  $N(t)$  в общем случае определяется соотношением:

$$N(t) = i^2(t)R(t), \quad (41)$$

где  $i$  — ток разряда, А,  $R$  — активное сопротивление, Ом,  $t$  — время в период нарастания мощности, с.

Электрогидравлический способ дробления и измельчения частиц твердой фазы включает все из возможных вариантов перехода упругих напряжений за предел прочности материала: сжатие, растяжение, изгиб, сдвиг и т. д.

Учитывая многообразие лекарственного сырья с большим различием физико-механических свойств клеток и тканей, все сырье по отношению к акустической жесткости условно можно разделить на три типа [17]:

- изотропные вещества с большой акустической жесткостью и разрушающиеся под действием волн, отраженных от свободных поверхностей общей массы сырья (кристаллоиды);

- вещества смешанной группы, которые имеют среднюю акустическую жесткость и разрушаются как отраженной волной, так и от действия расширяющегося газа;

- анизотропные вещества с малой акустической жесткостью, которые начинают разрушаться под действием расширяющихся газов (растительное и животное сырье). При электрогидравлическом ударе наибольший эффект дробления твердой фазы проявляется, когда давление в зоне сжатия — пересечения ударных волн возрастает на порядок, а затем в этих зонах наступает фаза разряжения — разгрузки, так называемые скачки разрушения. Пока, кроме качественных представлений, нет аналитического описания механизма разрушения твердой фазы под действием электрогидравлического удара. Тем не менее можно рассчитать как общий расход механической энергии на дробление всей массы сырья (по закону Реттинге-

Таблица 14. Влияние величины энергии и длительности ударной волны на объем разрушений твердой фазы

Начальная энергия, Дж · 10 <sup>4</sup>	Показатель дробящегося действия	Длительность ударного воздействия, мкс					
		сферическая волна (r <sub>0</sub> =0,1 м)			цилиндрическая волна (r <sub>0</sub> =0,3 м, l=0,6 м)		
		10	100	1000	10	100	1000
50	V	16	235	92	26	312	130
	d <sub>ср</sub>	1,01	16,70	44,00	1,65	22,00	64,00
	r <sub>т</sub>	0,610	0,540	0,080	0,611	0,540	0,078
100	V	22	400	470	33	516	570
	d <sub>ср</sub>	0,69	13,50	59,00	1,04	17,50	75,00
	r <sub>т</sub>	0,619	0,570	0,154	0,613	0,568	0,147
200	V	33	650	1830	44	830	2220
	d <sub>ср</sub>	0,52	10,50	71,00	0,69	13,50	90,00
	r <sub>т</sub>	0,614	0,587	0,246	0,614	0,586	0,240

Обозначения: V — объем разрушений, л; d<sub>ср</sub> — диаметр активной зоны ударной волны, мм, r<sub>т</sub> — радиус частиц после измельчения, см.

ра) W<sub>p</sub>, так и расход энергии на образование отдельной частицы W<sub>p</sub>(d):

$$W_p = qS_n, \tag{42}$$

$$W_p(d) = 6qd^2; \tag{43}$$

где q — коэффициент пропорциональности, S<sub>n</sub> — площадь обнаженной поверхности; м<sup>2</sup>, d — размер полученных частиц сырья, мм.

В зависимости от формы волны максимальный размер частиц определяется различными выражениями — для сферической волны:

$$d_{max} = \frac{r_{max}}{2}; \tag{44}$$

для цилиндрической формы волны:

$$d_{max} = \frac{r_{max} + 0,3l}{2}, \tag{45}$$

где r — расстояние до оси разряда, м; l — длина ребра цилиндра, м. Как показывают экспериментальные данные, объем разрушений V зависит как от энергии волны, так и от длительности ее воздействия, что хорошо иллюстрируют данные табл. 14, где приведены расчетные соотноше-

ния для оценки дробящего действия сферической и цилиндрической волн [17].

Развитие разряда в жидкости идет в две фазы: формирование канала и его расширение. При этом в ударной волне возникает давление порядка 10 тыс. кгс/см<sup>2</sup>, температура в плазме разряда до 40 000°К, объемная плотность энергии 5 кДж/см<sup>3</sup> [4, 16]. Преобразование электрической энергии  $W_э$  в механическую  $W_m$  характеризуется коэффициентом полезного действия электрогидравлического устройства  $\eta_m$ :

$$\eta_m = \frac{W_m}{W_э}. \quad (46)$$

На эту величину влияют различные факторы, напряжение разрядной цепи, ее активное сопротивление и индуктивность, емкость, вид жидкости, ее электропроводность, температура, площадь и форма отрицательного и положительного электрода, расстояние между электродами.

Энергия накопления в конденсаторе идет на нагрев плазменного канала и работу его расширения. В первой фазе происходит испарение жидкости, диссоциация молекул пара и газа, их разогрев.

Во второй фазе пятая часть энергии идет на излучение импульса сжатия, треть на формирование потоков жидкости, остальная энергия (больше половины) идет на увеличение внутренней энергии плазмы, ее работу, а также теряется за счет излучения и теплопроводности среды и электродов [6].

При электрическом разряде, прохождении ударной волны, осцилляции газовой полости и канала плазмы в жидкости возникает бурная кавитация. Кавитирующие пузырьки в этот период занимают пятую часть всего объема жидкости. Здесь проявляются механические, термические, электрохимические эффекты, которые можно отнести к наведенным, сопутствующим электрическому разряду.

В связи с тем, что при удалении от канала разряда амплитуда ударной волны уменьшается по экспоненциальному закону, размеры рабочей камеры должны быть строго ограничены и рассчитаны в соответствии с энергией разряда. Продолжительность ударной волны составляет  $0,3 \cdot 10^{-6}$  с, что соответствует частоте  $3 \cdot 10^6$  Гц широкого диапазона, от звукового до ультразвукового [6].



Таким образом, ударную волну можно представить в виде спектра гармонических колебаний, где некоторые функции: зависимость давления от времени  $a(t)$ , постоянная составляющая давления  $A_0$ , амплитуда давления  $k$ -ой гармоники (где  $k$  номер гармоники)  $A_k$  — находятся в следующем соотношении:

$$a(t) = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k \cos(k \omega t + f_k), \quad (47)$$

где  $\omega$  — частота колебаний, Гц;  $t$  — время, с;  $f_k$  — коэффициент, характеризующий волну.

При прохождении ударной волны через твердые частицы, находящиеся в жидкости, их колебательная скорость  $V$  возрастает пропорционально номеру гармоники:

$$V = \frac{d[a(t)]}{dt} = \sum_{k=1}^{\infty} A_k k \omega \cos(k \omega t + f_k). \quad (48)$$

Зная величину колебательной скорости, нетрудно рассчитать их кинетическую энергию, которая возрастает пропорционально квадрату номера гармонии:

$$E_k = \frac{m V^2}{2} = \frac{m}{2} \left[ \sum_{k=1}^{\infty} A_k k \omega \cos(k \omega t + f_k) \right]^2, \quad (49)$$

где  $m$  — масса, кг;  $V$  — колебательная скорость, м/с.

### Аппаратурное оформление процесса

Среди импульсных методов обработки материалов наиболее распространены: а) электроимпульсный (он может быть искровой с расположением электродов непосредственно в рабочей камере и мембранный, в котором энергия импульса передается через мембрану в одну, две, коаксиально расположенные, или секционные рабочие камеры), где основным преобразователем электрической энергии в механическую является электрический пробой между электродами в жидкости; б) магнитоимпульсный, использующий в качестве преобразователя индуктор и электропроводящую мембрану в жидкости.

При импульсном электрическом разряде возникает два гидравлических удара: в момент образования и при захлопывании газовой полости. За период своего существования полость успевает совершить ряд пульсаций, также вызывающих возмущения в жидкости.

Электроимпульсные аппараты открытого типа (с электродными системами: электрод — электрод, электрод — корпус аппарата) могут быть как периодического, так и непрерывного действия. При любой компоновке электроды можно сделать полыми для пропускания через них среды. В этом случае происходит как термостатирование жидкой системы, так и более равномерный под-

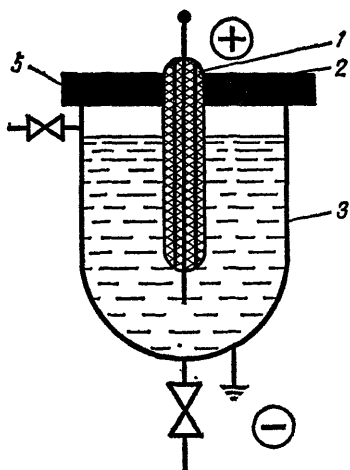


Рис. 24. Электроимпульсный аппарат периодического действия. Объяснения в тексте.

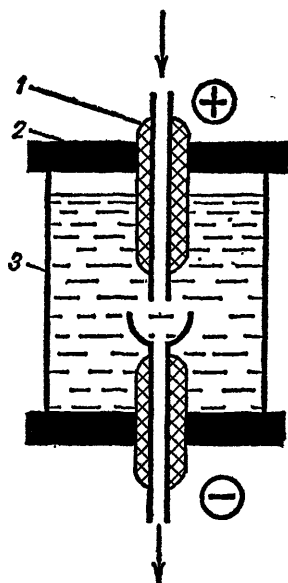


Рис. 25. Электроимпульсный аппарат с полыми электродами. Объяснения в тексте.

вод твердой фазы в виде суспензии в область непосредственного действия электроимпульсного разряда. На рис. 24—26 показаны схемы работы электроимпульсных аппаратов. Аппарат периодического действия (рис. 24) имеет электрод (1), диэлектрическую крышку (2), металлический корпус (3), вентиль для спуска обработанной жидкости (4). Аппарат с полыми электродами показан на рис. 25 (обозначения те же); на рис. 26 представлен аппарат с системой транспортировки продукта, обозначения 1—4 те же, что и к рис. 24, 5 — трубопровод для ввода рабочей жидкости, 6 — приемник, 7 — загру-

зочный бункер, 8 — контрольная решетка, 9 — шнек. Для аппаратов этих типов все части и материалы оборудования должны быть химически нейтральны к обрабатываемому сырью, достаточно прочны к воздействию высоких значений нагрузки, обеспечивать требуемую электробезопасность при работе с ними обслуживающего персонала, удобны в регулировке электродов, легко разбираться.

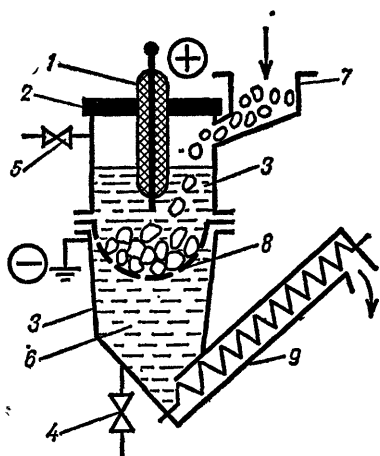


Рис. 26. Электроимпульсный аппарат с системой транспортировки продукта. Объяснения в тексте.

Наряду с электроимпульсными аппаратами находят применение магнитоимпульсные, в которых под действием и с частотой изменения электромагнитного поля колеблется подвижная электропроводная мембрана, передающая импульсное движение среде. В результате ее колебательного движения образуется плоский импульс знакопеременного давления, который и осуществляет необходимый технологический процесс. Гидродинамические явления, возникающие при этом, аналогичны явлениям, протекающим при искровом разряде [22]. Колебания металлической мембраны возникают в результате образования импульсного электромагнитного поля в индукторе, которое наводит в мембране вихревые токи противоположного направления. В момент отталкивания мембраны от индуктора в жидкости развиваются мощные импульсы давления, при возвращении мембраны на уровень закрепления ее в среде возникает отрицательное давление, разрывающее ее в наиболее слабых местах (на границе фаз, у поверхности твердых частиц, га-

зовых включений и т. д.) на множество каверн, т. е. в жидкости возникает кавитация — главный технологический фактор, используемый в аппаратах такого типа. Глубина зоны импульсной кавитации определяется соотношением [19]:

$$H = \frac{c}{2} \Theta \ln [P_a (P_a - P_o - P_p)^{-1}], \quad (50)$$

где  $c$  — скорость звука в среде, м/с;  $\Theta$  — постоянная времени спада давления в ударной волне, с;  $P_a$  — амплитудное давление в ударной волне, Па;  $P_o$  — начальное давление среды, Па;  $P_p$  — отрицательное давление, Па, нарушающее сплошность жидкости.

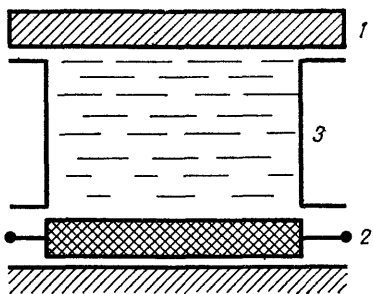


Рис. 27. Схема магнитоимпульсного аппарата, создающего сжимающие усилия. Объяснения в тексте.

На рис. 27, 28 показаны несколько типов магнитоимпульсных аппаратов.

В аппарате, представленном на рис. 27, стенка (крышка) (1) противоположна индуктору (2), довольно массивна и неподвижна. При подаче импульса она отражает волну в момент, когда вторая волна импульса вновь направляется к ней. В жидкости (3) возникают сжимающие усилия суммарного положительного давления.

В других типах аппаратов поверхность жидкости покрыта гибкой подвижной мембраной, отражающей волну в противофазе.

Большая амплитуда разнонаправленных колебаний мембраны и индуктора вызывает в жидкости растягивающие усилия отрицательного давления. Во всем объеме обрабатываемой среды возникает бурная кавитация, прекращающаяся при спаде давления до 0.

В аппаратах, работающих на разрыв жидкости (рис. 28), основное усилие — амплитудные колебания

передаются через металлический диск (1), лежащий на индукторе (2), соединенный с помощью прочной штанги (3) с поршнем (4). Поршень движется в цилиндре — рабочей камере (5), наполненной под нижнюю плоскость поршня жидкостью. При подаче импульса в индуктор наведенное электромагнитное поле выталкивает металлический диск, который через штангу поднимает поршень. Происходит множественный разрыв жидкой среды, повторяющийся с частотой подачи электрического импульса в катушку кондуктора.

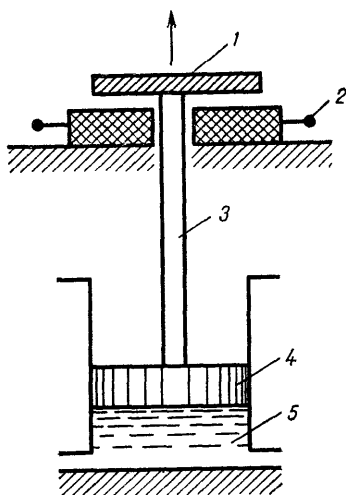


Рис. 28. Схема магнитноимпульсного аппарата, работающего на разрыв жидкости  
Объяснения в тексте.

К сожалению, до сих пор нет универсальной установки для обработки лекарственного сырья, например, для дробления и измельчения с помощью электрогидравлического удара. Критерием выбора этого способа интенсификации процесса является невозможность применения иных методов; электрогидравлическую обработку применяют также в тех случаях, когда она является наиболее рациональной и позволяет совмещать ряд стадий или операций. Существует ряд общих рекомендаций, которых следует придерживаться при внедрении этого способа обработки. Если требуется, чтобы разрядный канал как можно меньше проходил через массу сырья, следует использовать электродные системы направленного действия, где ударная волна передается по струе жидкости,

протекающей с большим ускорением, т. е. совместно с электрогидравлическим ударом возникают эффекты струйных взаимодействий. Например, в установке «Микрон-2» для тонкого измельчения каолина камеры диспергирования направлены встречно и предназначены для измельчения вещества до конечных размеров частиц 1—2 мкм. Из дезинтегратора в камеру установки «Микрон-2» поступает взвесь с частицами размером до 100 мкм [17]. В средней зоне камеры при синхронном разряде ( $u_0=45$  кВ,  $E_0=0,6$  кДж) образуется до 85% частиц размерами 1—2 мкм (по сравнению с 55% при любом оптимальном режиме работы линейной электродной системы). Кроме того, кумулятивное действие струи, которая выносит суспензию, увеличивает дисперсность системы до 95% за счет дополнительного измельчения. Способом направленного действия можно получать тонкие взвеси (до коллоидного состояния) благородных металлов, синтетических и природных смол, используемых в фармации, растворы мало- и труднорастворимых веществ в концентрациях, значительно превышающих естественный предел растворимости.

При определении целесообразности использования метода электрогидравлического удара для дробления и измельчения различных веществ (в том числе и растительного материала) следует иметь в виду, что измельчение частиц твердых (трудноизмельчаемых) веществ с размерами 6—12 мм до 200—300 мкм экономически оправдано в следующем режиме: разрядный промежуток 2,5—40 мм, напряжение 100 кВ, длительность разряда 50—100 мкс.

Таким образом, ввиду отсутствия движущихся частей аппараты для дробления с использованием электрогидравлического удара превращаются в аппараты для переработки материала. Можно сконструировать вибрационные устройства с использованием электрогидравлического удара для интенсификации различных массообменных процессов в химико-фармацевтической промышленности: диспергирования, экстракции, растворения, перемешивания и т. д. Электрогидравлические вибраторы и пульсаторы имеют ряд преимуществ перед другими способами наложения колебательного поля: механическими и электромагнитными (пневматическим, гидравлическим, ультразвуковым) и др. При таком способе обработки лекарственного сырья можно получить

при небольших энергетических затратах значительные ускорения рабочих органов и поверхностей [17]. В основе схемы импульсных вибраторов (пульсаторов) лежит система цилиндр — поршень. При возникновении разряда в жидкости, находящейся в массивной емкости (цилиндре), возникает крутой фронт нарастания усилий, который передает всю энергию импульса поршню, представляющему собой твердую плоскость, гибкую мембрану и т. д. Преимущество таких схем электрогидравлических машин заключается в простоте регулировки по частоте и амплитуде колебаний, возможности исключить из процесса переработки лекарственного сырья нежелательное воздействие жесткого электроискрового излучения. Причем время действия максимальной силы в таких аппаратах на порядок меньше, чем в аппаратах с открытым способом обработки веществ.

Виброимпульсная технология находит применение при тонком измельчении твердых веществ, для интенсификации перемешивания сильновязких сред, пластификации, грануляции, приготовления смесей и т. д. [17].

В настоящее время химико-фармацевтическая промышленность выпускает десятки миллионов штук таблеток в год различных размеров и формы. Основным препятствием увеличения выпуска такой продукции является естественный предел возможности существующих таблеточных машин. По-видимому, специальные исследования позволят расширить область применения мощного электрического удара в жидкости для ускоренного получения таблеток. В порошковой металлургии методом виброимпульсного прессования сыпучих материалов получают различные таблеточные изделия.

Виброимпульсное нагружение при прессовании может быть осуществлено путем наложения больших ударных усилий от электрического разряда в жидкости на статистическое давление пресса с помощью электроразрядного гидравлического импульсного вибратора (рис. 29). В корпусе вибратора (2) имеется разрядная камера (4) с анодом, в которую через штуцер (3) подается жидкость. Возникающие при разряде ударные нагрузки через поршень (1) передаются на боёк (7), который толкает пуансон. Таким образом осуществляется электрогидравлический способ прессования порошковых гранулированных и других первоначальных дискретных по структуре веществ [17].

Для ускорения массообменных процессов с помощью электрогидравлического удара экономически выгодно применять высокочастотные резонансные генераторы с индуктивным накопителем энергии, которые надежны в работе и конструктивно решены более просто, так как они не имеют высоковольтных выпрямителей и конденсаторов.

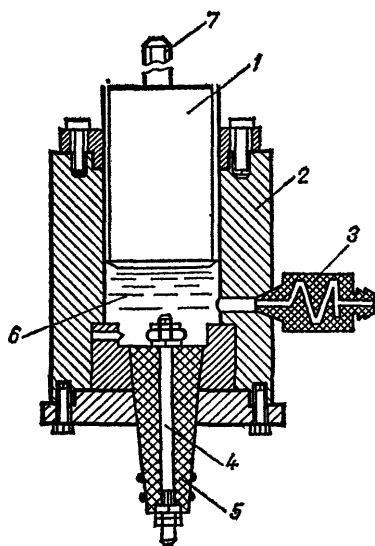


Рис. 29. Схема электроразрядного гидравлического импульсного вибратора. Объяснения в тексте.

### Диспергирование твердой фазы лекарственного сырья

В предыдущей главе было отмечено, что наиболее благоприятные условия массообмена при наложении колебательных силовых полей возникают в жидкости в режиме взвешивания твердой фазы. Это положение полностью подходит и к методу возбуждения колебательных движений в жидкости с помощью высоковольтных искровых разрядов. Связь между отдельными параметрами импульсного электрического разряда и эффективностью массообмена описывается зависимостью [2, 3]:

$$\frac{l_{\text{опт}}^2}{S_3} = \left( \frac{CW_{\text{л}}}{d_{\text{ж}}S_3} \right)^m; \quad \text{при } U_0 = \text{const}, \quad (51)$$

где  $l_{\text{опт}}$  — оптимальная длина разрядного промежутка,



м;  $S_3$  — площадь неизолированной поверхности положительного электрода,  $m^2$ ;  $C$  — емкость конденсатора, ф;  $W_{л}$  — скорость роста лидерных каналов разряда, м/с;  $\delta_{ж}$  — удельная электропроводность жидкости,  $om^{-1} \cdot m^{-1}$ ;  $u_0$  — напряжение на конденсаторе в начале разряда, кВ.

В зависимости от соотношения параметров генератора ( $C, u_0, W_{л}$ ) разрядного промежутка ( $l_{opt}, S_3$ ) и среды ( $\delta_{ж}$ ) механизм пробоя жидкостного промежутка будет различен, а следовательно, и критериальные зависи-

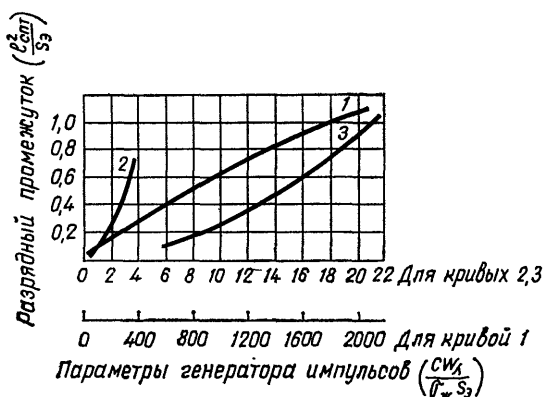


Рис. 30. Максимальный эффект воздействия электрических разрядов. Объяснение в тексте.

мости для каждого конкретного случая будут разными. На рис. 30 представлены кривые, показывающие влияние этих параметров на максимальный эффект воздействия электрических разрядов на дистиллированную воду (1), растворы солей калия нитрата различной концентрации (2, 3). По графикам можно при известных параметрах вычислить необходимое расстояние между электродами  $l_{opt}$ , соответствующее максимальному эффекту процесса [2].

Для условий эксперимента, представленного в виде кривых на рис. 30, выявлены следующие безразмерные зависимости:

а) для воды ( $\delta_{ж} = 2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} Om^{-1} \cdot m^{-1}$ ):

$$\frac{l_{opt}^2}{S_3} = 1,8 \cdot 10^{-2} \left( \frac{CW_l}{\delta_j S_3} \right)^{0,75}; \tag{52}$$

в пределах измерения параметров  $0 < \frac{CW_{л}}{\delta_{ж}S_{э}} < 2400$ ;  
 $S_{э} = 64-270 \text{ мм}^2$ ;

б) для водных растворов электролитов средней удельной электропроводности ( $\delta_{ж} = 4,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ):

$$\frac{l_{\text{опт}}^2}{S_{э}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \left( \frac{CW_{л}}{\delta_{ж}S_{э}} \right)^{1,83}; \quad (53)$$

при  $\delta < \frac{CW_{л}}{\delta_{ж}S_{э}} < 22$ ;  $S_{э} = 10-50 \text{ мм}^2$ ;

в) для концентрированных водных растворов электролитов с электропроводностью  $\delta_{ж} = 12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ :

$$\frac{l_{\text{опт}}^2}{S_{э}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \left( \frac{CW_{л}}{\delta_{ж}S_{э}} \right)^{1,8}; \quad (54)$$

при  $\delta < \frac{CW_{л}}{\delta_{ж}S_{э}} < 38$ ;  $S_{э} = 10-35 \text{ мм}^2$ .

Некоторые значения скорости развития лидеров разряда  $W_{л}$  в зависимости от напряжения заряженных конденсаторов  $u_0$  и удельной электропроводности жидкости приведены в табл 15 [15]

При больших значениях удельной электропроводности жидкости и малой площади положительного электрода на кривой появляется второй, более пологий максимум, причем продолжительность существования пробоя в разрядном промежутке увеличивается. По-ви-

Таблица 15 Влияние удельной электропроводности жидкости ( $\delta_{ж} \cdot 10^2$ ) и напряжения на конденсаторе ( $u_0$ ) на скорость развития лидерных каналов разряда ( $W_{л}$ )

$u_0$ (кВ)	$\delta_{ж} \cdot 10^2$ , ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ )	$W_{л} \cdot 10^{-2}$ , (м/с)	$u_0$ , кВ	$\delta_{ж} \cdot 10^2$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$W_{л} \cdot 10^{-2}$ , м/с
Водопроводная вода			Водопроводная вода		
14	5,0	1,0	50	2,5	110
16	2,5	1,5	60	2,6	150
19	5,0	2	70—80	2,5	200
20	2,5	10	90—100	2,5	300
25	2,5	20	Растворы электролитов		
30	2,5	25	13,7	454	9
40	2,5	70	13,7	840	4
43	0,1	80	13,7	1186	2,8

димому в этом случае электронный механизм пробоя заменяется тепловым.

Образование разрядом двух максимумов на кривой зависимости эффекта воздействия от расстояния между электродами удобно использовать при работе с электропроводящими жидкостями.

Из сказанного следует, что на развитие электроимпульсного разряда влияют химические вещества, растворенные в обрабатываемой жидкости. Если растворено небольшое количество (0,05—0,3%) электролита, то характер развития импульсного разряда мало чем отличается от такового в чистом виде. При увеличении электропроводности снижается амплитуда давления в ударной волне, сокращается оптимальное расстояние между электродами.

При высокой концентрации электролитов (более 20%), емкости накопителя 1 мкФ, напряжения до 40 кВ и межэлектродном пространстве, равном 5 мм, ударные волны не образуются [3].

При уменьшении этого расстояния, увеличении вдвое емкости и повышении напряжения до 50 кВ наблюдается слабая ударная волна. Это явление объясняется возникновением в пробойном промежутке тока ионной проводимости, который, снижая плотность тока в канале разряда, формирует мощный кистевой разряд с множеством каналов, куда и уходит накопленная конденсатором энергия [6].

Большое влияние на эффективность технологического процесса при электроимпульсном разряде оказывает расстояние между электродами. При его увеличении в сравнение с оптимальным расстоянием отмечается увеличение энергозатрат для формирования разрядного канала; увеличивается его сопротивление, уменьшается эффективность процесса (растворения, измельчения, экстрагирования).

При расстоянии менее оптимального импульсный разряд приобретает колебательный характер.

Разрядный промежуток имеет большое значение при работе с электрогидравлическим разрядом, поэтому удобно использовать конструкцию в виде автомобильной свечи зажигания с изоляцией положительного электрода диаметром 3—6 мм.

На степень и эффективность процесса измельчения влияет частота импульсов. Как правило, с увеличением

частоты на один разряд выход измельченного продукта уменьшается [6, 25]). Наиболее часто в различных технологических процессах находят применение частоты 5—15 Гц. Ведутся исследования по использованию в промышленных условиях частот 100—200 Гц. При переработке электроимпульсным методом твердого сырья выход продукта  $q$  на один разряд составляет [4]:

$$q = A - k \omega, \tag{55}$$

где  $A$  — постоянный коэффициент, характеризуемый размерами разрядной камеры и физико-механическими свойствами сырья;  $\omega$  — частота колебаний, Гц,  $k$  — тангенс угла наклона прямых ( $k = A/B$ , где  $B$  — значение частоты при  $q = 0$ ).

Исходя из этого, производительность ( $C$ ) электроискрывых установок, предназначенных для диспергирования различных материалов и сырья, может быть вычислена по формуле:

$$C = \omega (A - k \omega). \tag{56}$$

Таким образом, дробящий эффект импульсных ударных волн электрического разряда в жидкости, где происходит интенсификация массообмена, зависит во многом от параметров генератора, свойств жидкости, разрядного промежутка.

Было найдено, что с увеличением подводимой электрической мощности  $\omega E$  (Вт) к обрабатываемой взвеси сырья степень дисперсности и удельная поверхность  $F_{уд}$  частиц твердой фазы ( $m^2$ ) увеличивается, а ее диаметр  $d$  (мм) уменьшается, т. е. отмечается эффект дробления [2]. Сказанное иллюстрируют данные табл. 16.

Таблица 16. Изменение фракционного состава частиц твердого вещества в концентрированной суспензии после электроимпульсной обработки

Размер частиц фракции, см	Содержание фракции, %	
	в контроле	после обработки
$6 \cdot 10^{-3}$	7—10	3—4
$3 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	20—25	7—10
$5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	50—55	30—35
$5 \cdot 10^{-4}$	10—15	45—50

В табл. 16 показано изменение фракционного состава концентрированной суспензии нерастворимого твердого материала (модельное сырье), обработанного в течение 7 мин с частотой посылки 60 импульсов в минуту [6].

После электроимпульсного измельчения частицы кристаллического вещества приобретают изометрическую форму с острыми гранями, причем отмечается малый отход пылеобразных частиц. Это объясняется тем, что если при измельчении вещества любым механическим способом дробление его происходит в результате срезающих или раздавливающих усилий, то при электрогидравлическом способе ударные волны создают растягивающие усилия и разрыв. Например, разрушение кристаллических структур происходит по плоскостям спайности отдельных кристаллов или же в местах дефектов структуры кристаллической решетки [25]. Если лекарственное сырье, подвергнутое электроимпульсному удару, содержит токопроводящие включения, то канал разряда формируется по таким включениям, производя их отрыв от основной массы. Если сырье не содержит токопроводящих включений, канал разряда огибает по жидкости такие включения. Наилучший эффект дробления и измельчения для большинства твердых лекарственных веществ достигается при использовании в качестве жидкой среды воды. При обработке в воде удельная поверхность диспергируемого вещества увеличивается в несколько раз в сравнении с другими полярными и неполярными растворителями [23], причем большое значение имеют при этом геометрии активной зоны камеры, импульсная энергия, амплитуда и длительность воздействия ударной волны.

Средняя колебательная скорость гидродинамики движения, возникшего при образовании пробойного канала в жидкости ( $W_{cp}$ ), описывается уравнением

$$W_{cp} = \frac{E \omega_3}{P_0 F}, \quad (57)$$

где  $E$  — энергия заряженного конденсатора,  $\phi$ ,  $\omega_3$  — частота следования зарядов, Гц,  $P_0$  — внешнее давление над жидкостью, Па,  $F$  — площадь поперечного сечения емкости (трубы),  $m^2$ , в которой происходит разряд.

В уравнении (57) предполагается, что вся электрическая энергия переходит в энергию движения жидкости, что в общем-то малореально, так как при образовании и

захлопывании каверны образуется фронт ударной волны, обладающий своей энергией. Таким образом, кинетика внешнего массообмена взвешенного слоя описывается зависимостью:

$$Nu_g = Nu_0 \sqrt{1 + K \frac{E_\omega}{P_0 F W_B}}, \quad (58)$$

где  $Nu_g$ ,  $Nu_0$  — диффузные критерии Нуссельта при воздействии разрядов и без них,  $K$  — постоянный коэффициент,  $W_B$  — скорость взвешивания, м/с [остальные обозначения те же, что в уравнении (57)].

Изучение влияния электрогидравлического импульса на внешний массообмен показало, что в режиме взвешивания в соответствии с теоретическим расчетом при плотности энергии  $\frac{E_\omega}{F} < 20$  (Вт/см<sup>2</sup>) отмечается линейная зависимость между эффектом и подводимой мощностью. При превышении этого значения мощности прямолинейная зависимость изменяется, что указывает на преобладание при  $\frac{E_\omega}{F} > 20$  Вт/см<sup>2</sup> эффекта дробления твердой фазы [2, 3].

Исследование процесса интенсификации массообмена электрогидравлическим ударом показывает, что при воздействии на систему твердое тело — жидкость отмечается ускорение стадии растворения и дробления твердой фазы в 2<sup>1/2</sup>—3 раза, причем искровые разряды целесообразно использовать, если твердая фаза экранирована газообразными, жидкими или твердыми примесями, а это как раз тот случай, когда проводится экстракция основных действующих веществ из лекарственного сырья.

Для интенсификации массообмена в системе твердое тело — жидкость электрогидравлическим ударом применим аппарат, где наиболее оригинально решено расположение генераторов импульсов высоковольтных электрических разрядов. Схема аппарата представлена на рис. 31. Как видно из рис. 31, аппарат состоит из емкости (1) с мешалкой (2), где подаваемая суспензия интенсивно перемешивается, а затем переводится в трубчатые секции (3) с электродами (6). Для создания благоприятных условий разряду в местах крепления электродов трубы расширяются в конические сосуды верхний (4) и нижний (5), где происходит дробление твердой фазы. Движение суспензии обеспечивается каскадным распо-

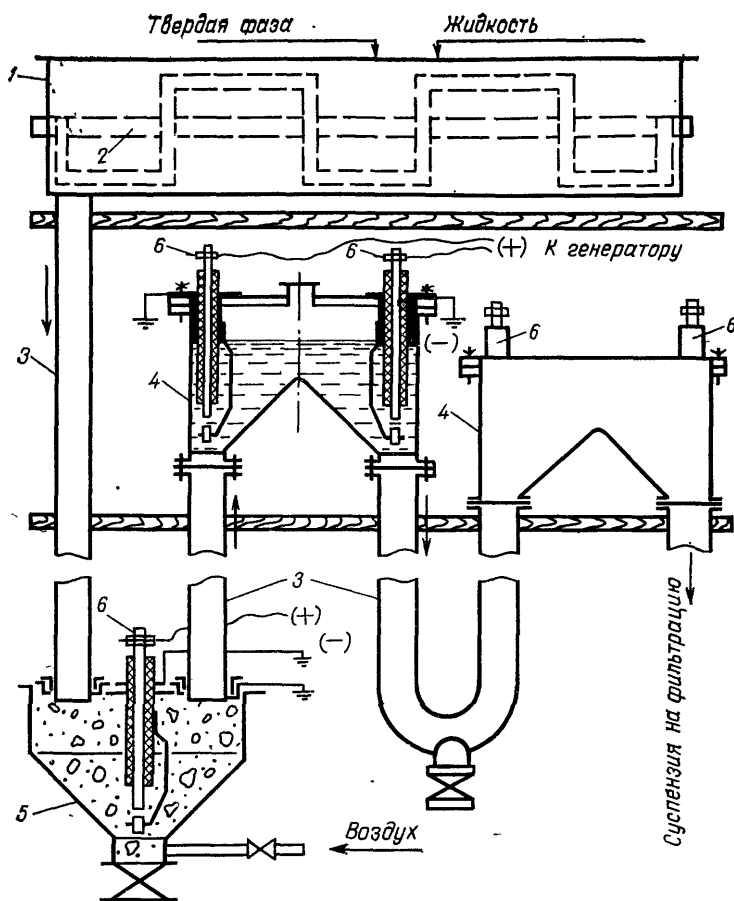


Рис. 31. Схема двухступенчатого аппарата с вертикальными трубами для проведения массообмена.

ложением сосудов (4), в результате чего установка работает непрерывно. Верхний (4) и нижний (5) сосуды для электроимпульсной обработки суспензии представляют собой емкости с плоскими крышками и наклонными днищами, в которых под зеркало жидкости 300—500 мм пропущены электроды [3]. При прохождении разряда твердые частицы измельчаются и опускаются в нижнюю часть аппарата. Здесь, если определенное количество крупных частиц не было измельчено в верхней емкости,

частицы подвергаются дополнительному измельчению и переводятся вместе с жидкостью в следующую секцию. Длительность обработки лимитируется степенью дисперсности частиц или же концентрацией раствора, т. е. продолжительность процесса зависит от количества ступеней обработки сырья.

Еще одно свойство электрогидравлического удара заключается в том, что в результате периориентации ионов, приведением их в возбужденное состояние, вода, обработанная электроимпульсным способом, теряет способность образовывать накипь. Изменение свойств воды — явление временное и зависит от приложенного напряжения, т. е. свойства воды можно регулировать искусственным путем.

### Ускорение кристаллизации и растворения

С помощью электрогидравлического эффекта успешно осуществляется интенсификация стадии кристаллизации многих химических веществ за счет диспергирования крупных частиц в более мелкие, которые становятся центрами кристаллизации. Электрические разряды в большей степени, чем при других методах кристаллизации, сокращают латентный период и увеличивают скорость кристаллизации винной кислоты из ее пресыщенного водного раствора (напряжение импульса 15 кВ, длина межэлектродного промежутка 8 мм, частота импульсов 40 Гц). Кривые рис. 32 показывают, что наи-

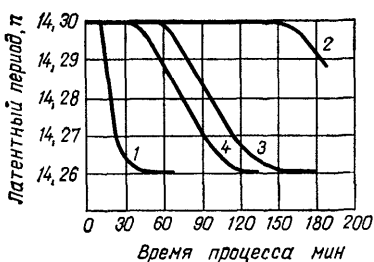


Рис. 32. Влияние импульсных воздействий на скорость кристаллизации винной кислоты.

лучшие результаты при кристаллизации винной кислоты получены воздействием электрического разряда (кривая 1), затем импульсной обработкой раствора ультразвуком при частоте посылок 450 и 15 Гц (кривые 4 и 3).



Меньший эффект получен при использовании механического перемешивания пропеллерной мешалкой (кривая 2). Ускорение процесса кристаллизации объясняется возникновением под действием широкого диапазона звуковых частот (от 0 до 30 кГц) знакопеременного давления, возникновением при разряде электромагнитного поля, которое разрушает крупные частицы, образуя множественные центры кристаллизации [17].

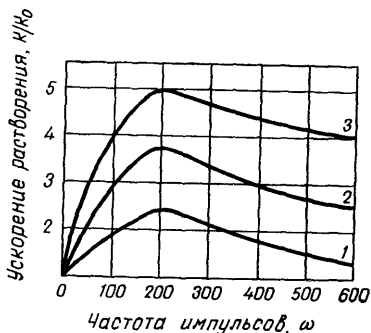


Рис. 33. Влияние частоты и напряжения электроимпульсного разряда на массообмен (1—1 кВ; 2—2 кВ; 3—3 кВ).

Ускорение массообменных процессов при использовании электрогидравлического эффекта в определенной степени зависит как от частоты, так и от разрядного напряжения. На рис. 33 представлены кривые зависимости коэффициентов массообмена  $K_0$  и  $K$  (где  $K_0$  — количество растворенного вещества без электроимпульсного разряда,  $K$  — под его влиянием) при растворении соли азотнокислого калия от частоты разрядов. При критической частоте разрядов, близкой к 200 Гц и напряжении 3 кВ, отмечается максимум ускорения процесса массоотдачи (почти в 5 раз) (кривая 1 соответствует напряжению 1 кВ, 2 — 2 кВ, 3 — 3 кВ).

Возникновение интенсивных потоков в жидкости приводит к турбулизации растворителя в сквозных порах сырья размером 60 мкм уже при движении жидкости относительно частиц со скоростью 60 м/ч. Импульсное давление ударной волны и широкого диапазона звуковое (ультразвуковое) знакопеременное давление вызывают движение жидкости со значениями, во много раз превышающими указанные [1]. В этом случае турбулизация увеличивает степень извлечения веществ.

Как показывают экспериментальные данные, ускорение массообменных процессов при электроимпульсном воздействии на сырье происходит в результате возрастания на один порядок коэффициента диффузии. Это было найдено при растворении частиц меди сульфата на расстоянии 60—80 мм от эпицентра разрядов энергии в 115 Дж (емкость конденсатора — 6 мкф, напряжение — 6,2 кВ) при частоте следования 0,3 Гц [1].

### Изменение вязкоупругих свойств систем

Повышение скорости течения высоковязких систем (густых экстрактов, высококонцентрированных растворов и суспензий, сиропов, мазей, паст) под действием вибрации электроимпульсного разряда происходит за счет понижения на 1—2 порядка их вязкости или подвижности. Это объясняется тем, что при вибрации физически связанная в составе систем влага становится свободной.

Переход от одного состояния в другое происходит следующим образом. Вещества в виде паст, густых суспензий представляют собой тиксотропно-пластичные неньютоновские системы, состоящие из твердых частиц различной формы, между которыми имеется тонкий слой влаги. Влага заполняет также микропоры и микрокапилляры малого радиуса, имеющиеся у частиц веществ, входящих в состав паст, суспензий. При действии электрогидравлического импульса, когда осуществляется интенсивное перемешивание системы, происходит понижение предельного напряжения сдвига, что проявляется в разрушении ячеек, в которых находится влага. В результате нарушения внутренней структуры и связей твердые частицы вещества ориентируются по направлению потока с образованием массопроводных каналов [17, 19]. При этом пастообразные вещества приобретают свойства капиллярно-пористых тел. Этим объясняется, например, ускорение стадии сушки густых, вязких, пастообразных веществ при использовании электроимпульсного эффекта. Математически это явление может быть представлено следующим образом. С точки зрения реологии концентрированные суспензии, пасты как упруговязкопластические тела можно описать уравнением Шведова [6]:

$$P_0 = \tau_0 + 2\eta l_0 + 2Zl_0, \quad (59)$$

где  $P_0$  — тензор напряжений, Па,  $\tau_0$  — предельное напряжение сдвига, Па,  $Z$  — модуль упругости при сдвиге, Па,  $l_0$  — девиатор тензора деформаций, Па,  $\eta$  — вязкость, Па·с.

При воздействии периодического электроимпульсного удара разрушение структуры упруговязкопластичных систем наступит в момент достижения касательными напряжениями предельного значения.

Удельная мощность, необходимая для разжижения смеси, без учета температурного воздействия  $W_c$  определяется по формуле:

$$W_c = \frac{5}{4\pi} \cdot \frac{\tau_0^2}{Z} \omega \left( 1 + \eta \frac{\omega}{Z} \right) + \frac{6 \delta_0^2}{\pi E} \omega + \frac{3}{2} A^2 \omega^3 \rho, \quad (60)$$

где  $\omega$  — круговая частота колебания, с,  $\delta_0$  — предельное сопротивление смеси растяжению, Па/м,  $E$  — кинетическая энергия, Дж,  $A$  — амплитуда колебаний смеси, Гц;  $\rho$  — удельная масса смеси, кг.

Оптимальные значения удельной возмущающей силы  $P_0$ , обеспечивающей разжижение смеси, определяются по уравнению  $P_0 = 2kW_c(A\omega)^{-1}$ , кгс/см<sup>3</sup> (61).

Возможно и другое объяснение факта увеличения подвижности вязких сред под действием электроподвижности удара. Теплоотдача и нагрев у сильновязких жидкостей затруднены, так как эти процессы теплопереноса осуществляются свободной конвекцией, интенсивность которой для таких сред весьма низка. При обычных условиях (20°C) вязкие жидкости как бы «застывают», т. е. теряют подвижность, характерную для них при более высоких температурах. Поэтому интенсивную турбулизацию механическими способами создать у них практически невозможно. Электрогидравлический разряд в вязкой среде не только способствует интенсивному перемешиванию различных слоев, но и быстрому переносу тепла из активной зоны разряда по всему обрабатываемому объему. Как показывают исследования, степень интенсификации теплообмена при вибрации нагревателя в вязких средах увеличивается на один порядок.

Выявленное свойство электроимпульсного разряда ускорять массообменные процессы вязких жидкостей может найти применение в химико-фармацевтической промышленности, особенно в технологии приготовления мягких лекарственных форм (мазей, свеч, глобул, пессариев, пилюль), некоторых жидких вязких препаратов,

при переработке быстро густеющих основ, при фасовке сырья и полуфабрикатов, для быстрого разжижения больших масс вязких продуктов, для их гомогенизации.

Обычно разогрев вязких основ, растворителей, густых экстрактов различными подогревателями конвективного типа неэффективно, так как при таком способе нагрева интенсивность теплоотдачи весьма низка. Если теплоотдача пара к стенке составляет 6000—11 000 Вт/м<sup>2</sup>·С<sup>0</sup>, то от стенки в вязкую среду (густую жидкость) — только 50—90 Вт/м<sup>2</sup>·С<sup>0</sup>. Отсюда длительность процесса, перегрев и нежелательные изменения в пристенном слое обрабатываемого сырья, значительные его потери. Интенсификация процесса разжижения быстро твердеющего вязкого лекарственного сырья в больших объемах с помощью электроимпульсных разрядов может дать определенный экономический эффект.

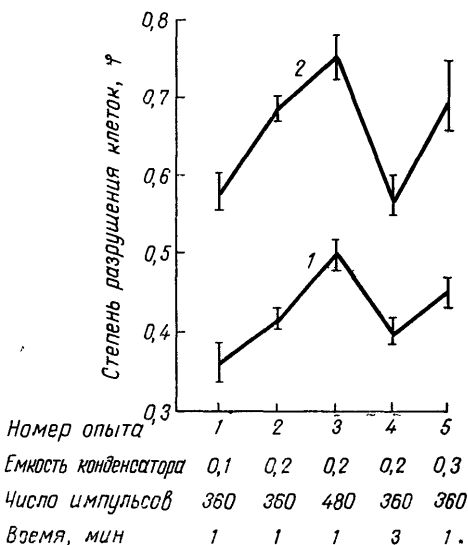
### Ускорение экстрагирования

В последние годы было сделано ряд успешных попыток по ускорению стадии экстрагирования физиологически активных веществ из лекарственного сырья с помощью электроимпульсных разрядов. Этот метод в технологическом отношении оказался весьма перспективным, так как позволил успешно осуществлять процессы, которые ранее плохо или совсем не реализовывались [28]. Применению электроимпульсных разрядов с целью выделения отдельных веществ из растительного и животного сырья мешали негативные результаты ряда авторов, доказавших, что длительное импульсное облучение, а следовательно, жесткие воздействия отдельных факторов сильно влияют на стабильность структуры некоторых биологически активных веществ [5]. Детальный поиск оптимальных условий проведения процесса экстракции показал, что можно успешно интенсифицировать процесс экстрагирования, не нарушая целостности молекулы. Сохранность свойств, извлеченных из сырья алкалоидов, гликозидов, фенольных соединений и других веществ была доказана современными физико-химическими методами исследования, фармакологическими экспериментами. Экстракция, проводимая в следующих условиях: емкость конденсатора — 0,2 мкФ, напряжение заряда на конденсаторе — 25 кВт, число разрядов — 320, позволяет проводить интенсивное выделение из растительного

сырья цитизина в течение 1 мин в сравнении с 51 мин при экстрагировании его в условиях быстрого перемешивания. С помощью электроимпульсного разряда экстрагируют глауцин через 2 мин, сантонин — 5 мин, алкалоиды живокости — 6 мин.

Различные значения оптимальной продолжительности экстракции отдельных соединений объясняются применением в качестве экстрагента различных жидкостей.

Рис 34 Степень разрушения клеток листьев белладонны (1) и семян рактиника (2) в зависимости от условий опыта



Так, при экстракции цитизина электроимпульсным способом в качестве экстрагента была взята вода, которая является диэлектриком.

Экстракция алкалоидов сантонина и живокости осуществлялась соответственно в щелочном и кислом растворах. Из-за высокой электропроводности этих растворов не достигается полного преобразования электрической энергии в механическую работу, что сказывается на степени истощения сырья.

Во взятых условиях проведения процесса экстракции существенное значение для массообмена имеет мощность и число разрядов в единицу времени. Эти параметры являются доминирующими в процессе разрушения клеток и тканей лекарственного сырья. На рис. 34 при

безразмерном масштабе оси абсцисс показана степень разрушения клеток в листьях белладонны (кривая 1) и семян рагитника (кривая 2) (условия эксперимента для каждой полученной точки на кривых указаны на оси абсцисс). Изучение влияния числа разрядов на количество экстрагированного вещества (при постоянных значениях остальных параметров) выявило, что максимальный выход алкалоидов рагитника достигается при 540 разрядах в минуту и составляет 93—95%.

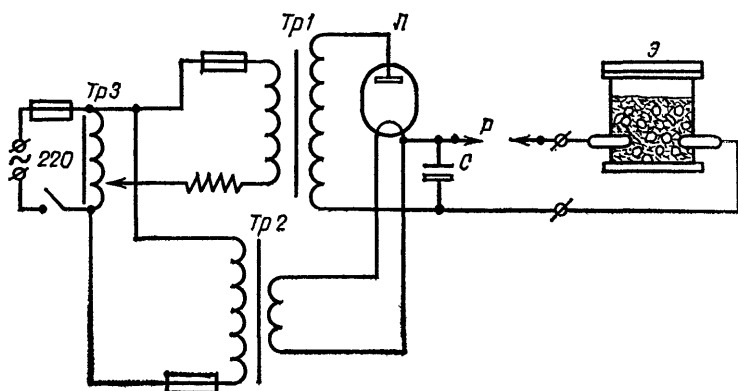


Рис. 35 Принципиальная схема электроимпульсной установки для экстрагирования ( $T_p$  — трансформаторы; остальные обозначения в тексте).

Ускорение процесса экстракции в этом случае объясняется увеличением межфазной поверхности в системе твердое тело — жидкость в результате увеличения количества разрушенных клеток, изменения гидродинамики среды, частоты импульсов.

Аналогичные результаты были получены при экстракции танина, алкалоидов из коры раувольфии. Извлечение алкалоидов раувольфии осуществлялось на установке, изображенной на рис. 35 [8]. При работе высоковольтного выпрямителя (Л) постепенно заряжается конденсатор (С). Возрастание на нем напряжения увеличивает потенциал между электродами (Р). При достижении пробивного порога в воздушном промежутке происходит электрический пробой, а электроды в жидкости (Э) в тот момент оказываются под полным рабочим напряжением конденсатора, в жидкой среде также проис-

Таблица 17. Сравнительная характеристика различных методов экстракции

Соотношение сырья и экстрагента	Мацерация			Экстракция с помощью электрического импульса			Увеличение выхода алкалоидов, %
	время настаивания, час	содержание алкалоидов в экстракте, в %	количество извлеченных алкалоидов, г	содержание алкалоидов в экстракте, %		количество извлеченных алкалоидов, г	
				через 5 мин	через 10 мин		
1 : 13	22	0,212	0,848	0,257	0,295	1,180	39
1 : 13	10	0,205	0,818	0,230	0,292	1,168	42
1 : 27	18	0,102	0,406	0,119	0,126	0,502	24
1 : 27	5,5	0,075	0,300	0,094	0,104	0,414	38
1 : 30	3	0,082	0,492	0,106	0,109	0,654	33
1 : 20	17	0,094	0,564	0,112	0,116	0,693	23
1 : 30	5	0,145	0,870	0,166	0,191	0,146	32
1 : 30	1	0,112	0,670	0,123	0,144	0,846	26

ходит пробой, сила удара которого используется для ускорения стадии экстрагирования.

Опыты проводились в следующих условиях. Измельченную кору раувольфии экстрагировали 5% раствором уксусной кислоты методом настаивания в течение различного времени. Отбирали пробу экстракта для определения концентрации алкалоидов, а экстрагируемую массу подвергали воздействию электрического разряда последовательно в течение 5 и 10 мин, после чего вновь определяли концентрацию алкалоидов в пробах и вычисляли количество алкалоидов, перешедших в экстракт. Найдено, что кратковременное (5, 10 мин) воздействие электрического разряда увеличивает на 30—40% выход резерпина в сравнении с экстракцией его мацерацией (табл. 17). Выход алкалоидов в количестве 93,5% достигался при применении электрического разряда через 2 ч 10 мин. При выделении алкалоидов методом противотока и периодического настаивания — только через 4 дня, причем выход алкалоидов составил 90%.

В связи с тем что каждый вид растительного сырья имеет свое специфическое морфолого-анатомическое строение, нельзя пока еще давать обобщенные рекомендации, описывающие достаточно точно процесс экстрак-

ции с помощью электроимпульсного разряда. В связи со сказанным рационально на нынешнем этапе знания этого процесса проводить поиск оптимального экстрагирования лекарственного сырья с помощью методов планирования эксперимента [10]. Так, была сделана попытка определить основные факторы и нормативы, влияющие на эффективность электрогидравлического удара при экстрагировании основных действующих веществ листьев красавки и семян дрока — лекарственного сырья, с различным морфолого-анатомическим строением. В качестве переменных величин взяты емкость конденсатора в мкФ ( $x_1$ ), время воздействия разрядов в минутах ( $x_2$ ), количество разрядов в минуту ( $x_3$ ) и их влияние на число вымывания листьев красавки ( $u_1$ ) и семян дрока  $u_2$  в сравнении с контролем, без разрядов (0,18 и 0,51 соответственно). Определение числа вымывания, а не количества разрушенных клеток обусловлено тем, что в настоящее время нет точной методики определения степени разрушенности клеток (как количественно, так и качественно). Косвенные данные, например определение числа вымывания, позволяют найти определенную зависимость между количеством и степенью разрушенности клеток, так как, чем больше разрушена клеточная структура, тем больше внутриклеточного вещества будет вымыто (растворено) экстрагентом.

Если известно содержание вещества в сырье ( $C_0$ ) и его остаток после обработки сырья ( $C$ ), то число вымывания ( $a$ ) рассчитывается по известной формуле:

$$a = -\frac{C_0 - C}{C_0}. \quad (62)$$

Экспериментальные данные и данные, полученные методом планирования эксперимента, оказались близкими, что ясно видно из уравнений регрессии для семян дрока:

$$u_2 = 0,65 + 0,08x_1 + 0,13x_2 + 0,11x_3 \quad (63)$$

и для листьев красавки:

$$u_1 = 0,41 + 0,045x_1 + 0,10x_2 + 0,07x_3. \quad (64)$$

Это подтверждается данными (табл. 18), в которой  $\bar{u}_1$  и  $\bar{u}_2$  представляют теоретический выход, найденный по уравнениям 62 и 63.

Из полученных результатов следует, что для выбранных параметров опыта эффективность процесса экст-



Таблица 18. Зависимость числа вымывания веществ из листьев красавки ( $u_1$ ) и семян дрока ( $u_2$ ) от параметров электрического разряда

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$u_1$	$u_1$	$u_2$	$u_2$
	$x_0=0,2$	$x_1=1$	$x_2=360$				
	$\Delta x=0,1$	$\Delta x=2$	$\Delta x=120$				
1	0	0	0	0,42	0,41	0,69	0,65
2	0	0	+ 1	0,48	0,48	0,76	0,76
3	0	+1	0	0,51	0,51	0,78	0,78
4	-1	0	0	0,36	0,37	0,57	0,57
5	+1	0	0	0,45	0,46	0,71	0,73

Примечание. ( $u_1$ )  $S_k^2=0,00015$ ; ( $u_2$ )  $S_k^2=0,0020$ .

ракции в большей степени зависит от длительности воздействия электрического импульса ( $x_2$ ) и в меньшей степени от количества разрядов ( $x_3$ ), т. е. чем больше продолжительность воздействия электрогидравлических ударов, тем большее количество разрушенных клеток сырья появляется в системе твердое тело (клетка) — жидкость [10]. Важное место в процессе экстракции занимает коэффициент массопередачи  $K$ , который зависит от размера частиц растительного сырья  $d$ , коэффициентов внутренней  $D_{вн}$  и внешней молекулярной  $D_{м}$  диффузии, толщины пограничного диффузионного слоя  $h$ , коэффициента конвективной передачи  $\beta$  [28]:

$$K = \left( \frac{d}{nD_{вн}} + \frac{h}{D_{м}} + \frac{1}{\beta} \right)^{-1}, \tag{65}$$

где  $n$  — коэффициент, характеризующий сырье.

Во время развития электрического импульса в жидкости отмечается интенсивное перемешивание среды. В результате этого коэффициент конвективной передачи становится настолько большим, что в уравнении (60) третий член знаменателя исчезает, а второй становится равным нулю.

Таким образом, электрические разряды создают условия для очень быстрого течения внутренней молекулярной диффузии. Эти условия возникают при создании в среде ударной волны высокой амплитуды, которая, распространяясь с большой скоростью, обуславливает интенсивное внедрение растворителя внутрь клеток.

При этом молекулярный перенос вещества заменяется на конвективный.

Следовательно, в этом случае  $D_{вн}$  можно заменить эффективным коэффициентом диффузии  $D_e$ , тогда:

$$K = \left( \frac{d}{nD_e} \right)^{-1}, \quad (66)$$

где  $D_e = D_{кв} + D_{тв}$  ( $D_{кв}$  — коэффициент конвективной передачи внутрь частиц,  $D_{тв}$  — коэффициент молекулярной диффузии внутрь частиц).

Значения  $D_{кв}$  и  $D_{тв}$  полностью зависят от гидродинамических условий экстракционного процесса. Если при достаточно высоких значениях ударной волны и знакопеременного давления молекулярная диффузия становится бесконечно малой величиной, т. е.  $D_e = D_{кв}$ , тогда значение коэффициента массопередачи при воздействии на процесс экстракции электроимпульсного разряда будет иметь следующий вид:

$$K = \left( \frac{d}{nD_{кв}} \right)^{-1}. \quad (67)$$

Из полученного выражения следует, что частота разрядов лимитирует массообменный процесс [28].

С помощью электроимпульсного разряда можно вести интенсивное извлечение основных действующих веществ из свежих растений. В аппарате мембранного типа с толщиной мембраны 0,5—1 мм фаза равновесия концентраций при экстрагировании свежих плодов, ягод (шиповника, боярышника, клюквы и др.) при извлечении 50% водно-спиртовым раствором наступает через 20—25 мин с одновременным увеличением на 40% выхода экстрактивных веществ. Обработка мезги растительного сырья электроимпульсными разрядами увеличивает на 10% общий выход свежего сока. При экстрагировании сочного растительного сырья отмечается увеличение выхода веществ с увеличением энергии импульса [27], причем основная масса клеток разрушается. При частоте 20 импульсов в минуту (соотношение сырье — экстрагент 1 : 2,5, максимальное напряжение — 30—70 кВ, емкость конденсатора — 0,2—1 мкФ) наступает в растворе равновесие концентраций. Микроскопические исследования клеток сырья, подвергнутых электроимпульсному воздействию, показывают, что они уменьшаются в линейном размере, оболочки и внутрен-

няя структура клеток становятся сильно нарушенными, отдельные клеточные элементы дезинтегрированы.

Энергию импульсного электрического разряда можно использовать для обработки животного сырья с целью выделения биологически активных веществ. Основное преимущество такого способа извлечения перед другими — это возможность ведения процесса при небольшом соотношении сырье — экстрагент (1:2, 1:4); отсутствие движущихся металлических частей (основных дезактиваторов ферментов, гормонов); уменьшение до 10 раз микробной обсемененности обрабатываемого сырья, что весьма важно при работе с мясопродуктами, рыбой, различными гидробионтами, совмещение в одном процессе нескольких технологических стадий (гомогенизации, измельчения, извлечения веществ и т. д.), сокращение в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза энергозатрат.

### Ускорение перемешивания и гомогенизации

Смешение и гомогенизация компонентов различного фармацевтического сырья, особенно в больших объемах при изготовлении сложных растворов, мазей, паст, эмульсий, суспензий, таблеточных масс в производственных условиях — операция довольно трудоемкая и продолжительная. Это касается в первую очередь не-ньютоновских сред, работа с которыми требует порой специальной и сложной аппаратуры.

Преимущество электрогидравлического способа смешения перед существующими заключается в том, что во всем объеме смесителя одновременно возникают ударные волны и мгновенная мощность высокого значения, создающие одинаковые деформирующие усилия.

Если общую энергию, потраченную на создание электрогидравлического эффекта в жидкости, представить как сумму энергий, затраченных на развитие отдельных фаз разряда, то общий энергетический баланс с учетом доли вклада (в %) выразится формулой [7]:

$$E = \frac{uC^2}{2} = E_{сж} + E_{раст} + E_{проб} + E_{свет} + E_{пт} + E_{п\ цеп} + E_{пп}, \quad (68)$$

где  $u$  — разрядное напряжение;  $C$  — емкость разрядного контура,  $\Phi$ ;  $E_{сж}$  — энергия импульса сжатия (10—15%), Дж;  $E_{раст}$  — энергия образования парогазовой полости

(10—15%), Дж;  $E_{\text{проб}}$  — энергия формирования пробоя, в том числе и ионной проводимости, Дж;  $E_{\text{свет}}$  — энергия светового излучения (10%), Дж, в котором до 90% приходится на лучи УФ, 8% — на видимые, 1% на инфракрасные лучи;  $E_{\text{пт}}$  — потери энергии на теплопроводность (3—5%),  $E_{\text{п цеп}}$  — потери энергии в электрической цепи (10—15%);  $E_{\text{пш}}$  — потери энергии в парогазовой полости, возникающие вследствие большой скорости расширения пузыря.

Исходя из формулы, гомогенизирующим свойством при перемещивании обладают составляющие  $E_{\text{сж}}$ ,  $E_{\text{раст}}$ ,  $E_{\text{пш}}$ , на которые уходит около половины всех энергетических затрат. В связи с тем что в вязких жидкостях проникновение световой радиации весьма низко, за счет существования как конгломератов, так и отдельных твердых частиц  $E_{\text{свет}}$  из общего баланса практически выпадает (для светопрозрачных растворов ее необходимо учитывать).

Эффективность электрогидравлического смесителя зависит от многих факторов: физико-механического состояния дисперсионной среды (вязкости, плотности) и дисперсной фазы (соотношения смешиваемых компонентов), скорости их подачи в реактор, объема камеры смешения, показателей электрогидравлического разряда (число и частота разрядного и формирующего промежутка), электрической схемы (напряжения, емкости, потребляемой энергии), времени смешения.

С помощью электрогидравлического удара успешно проводится смешение жидких и газообразных систем, вязкости которых отличаются в 2—6 раз и лежат в пределах 60—80 Па·с; плотности в 1,5—3 раза; при соотношении фаз 1 : 8 и при условии подачи компонентов в зону разряда 1 : 10.

При смешении порошкообразных лекарственных веществ или компонентов, сильно разнящихся по объему (более четырех), необходимо учитывать способ их подачи в реактор. Так как мощность смесителя сильно зависит от вязкости компонентов, для улучшения процесса сильновязкие системы лучше использовать чуть подогретыми (20—40°C) [7].

В зависимости от состава смеси, свойств ингредиентов, предназначенных для смешения и гомогенизации, число разрядов может колебаться от 3 до 9, усилие ударной волны (в радиусе до 60 мм) может быть рав-

ным  $1,5 \times 10^6 - 2 \times 10^6$  Па, что соответствует интенсивному турбулентному перемешиванию в обычных смесителях. Для создания оптимальных условий смешения объем смесителя  $V$  при непрерывном процессе определяется по эмпирической формуле:

$$V = \frac{0,08 V_{\text{м.р.}}}{\omega}, \quad (69)$$

где  $V_{\text{м. р.}}$  — минутный расход компонентов, л/мин;  $\omega$  — частота разрядов, с.

Объем смесителя, как и время проведения процесса, обратно пропорциональны частоте разрядов.

В литературе приведены рациональные технологические параметры и режимы работы электрогидравлических смесителей [7]. Наиболее рациональным разрядным промежутком при электрогидравлическом перемешивании является расстояние 10—30 мм. Значение ниже 10 мм не формирует перемешивающего импульса, промежуток более 30 мм снижает частоту разрядов и увеличивает силу импульса, что приводит к светохимическому разложению молекул веществ, появлению в смешиваемой массе трудно разбиваемых конгломератов и микрообъемов с продуктами возникших химических реакций.

Электрогидравлическое смешение можно вести как в периодическом, так и непрерывном режиме, однако предпочтение следует отдавать первому способу, снижающему до минимума влияние побочных явлений, возникших в процессе перемешивания с помощью электрических разрядов.

Для перемешивания больших объемов сырья применимо разрядное устройство съемного типа, которое монтируется на изоляционной плите (1) (рис. 36). Electroды (2) устанавливаются на ней параллельно друг другу, что позволяет раздвигать и перемещать их по вертикали, устанавливая на любой высоте.

Сравнительная характеристика отдельных типов смесителей (механического, змеевикового, с использованием электрогидравлического удара при непрерывном и периодическом процессе, с пропеллерной мешалкой) показала, что у электрогидравлических смесителей стоимость расходуемой энергии и продолжительность процесса на 15—20%, а себестоимость изготовления 1 л смеси на 15—30% ниже, чем у наиболее эффективных тепломеханических аппаратов [7].

### Бактерицидное и химическое действие электроимпульсного разряда

Было замечено, что жидкости, обработанные электроимпульсным ударом, продолжительное время не поддаются микробиологической порче. Детальное изучение этого явления показало, что действие на микроорганизмы импульсного разряда высокого напряжения сходно с действием ультразвука высоких мощностей и интенсивности [15, 21]. В обоих случаях в жидкой среде возникают ударные волны и кавитация. Первый фактор — механи-

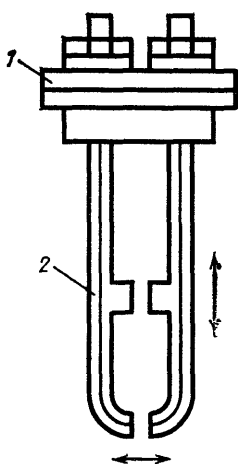


Рис 36 Электроразрядное устройство съемного типа для перемешивания больших объемов сред

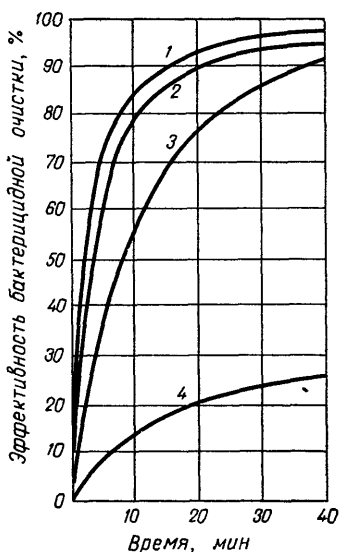


Рис 37 Воздействие импульсной обработки на микрофлору, содержащуюся в воде  
1 — антракоид; 2, 4 — кишечная палочка, 3 — спорообразующий антракоид.

ческий. Он ослабляет, а порой и разрывает клеточные стенки микроорганизма, создает турбулентные микропотоки как снаружи, так и внутри клетки, в результате чего нарушается целостность структуры микроорганизма. Второй фактор — кавитация. При формировании

кавитации возникает ряд механохимических процессов. Так как кавитация сопровождается знакопеременным давлением, порядка  $\pm 5-10$  атм, клеточные оболочки в силу своей инертности не успевают за частотой движения ультразвуковой волны и в полупазе могут быть разорваны. Так как кавитация возникает на границе раздела фаз, то кавитирующие пузырьки будут зарождаться преимущественно на стенках клеток. Выросший газовый пузырек при перемене давления начинает уменьшаться в объеме, аннигилировать, т. е. захлопываться. В момент захлопывания парогазового пузырька весь электрический потенциал, скопившийся на поверхности пузырька, уходит в микроэлектрический пробой, образуемый на месте бывшего пузырька. Сила удара в таком микропробое достигает десятков тысяч атмосфер, возникают высокие значения температуры (до  $6000^{\circ}\text{K}$ ), интенсивное ультрафиолетовое излучение. Последний фактор действует губительно на клетки микроорганизмов, так как в этот момент при радиоллизе воды наступают деструктивные изменения молекул различных веществ, находящихся в ней, да и в самой клетке микроорганизма. Образуются свободные активные радикалы, вступающие в связь с белками и ферментами микроорганизма; при этом отмечаются изменения в морфологии клеток, они становятся раздутыми, с утолщениями. Об этом говорит тот факт, что при ведении электроимпульсного процесса в безкавитационном режиме или в аппаратах мембранного типа, когда отсутствует УФ-излучение, бактерицидный эффект разряда не проявляется или проявляется весьма слабо в результате действия иных факторов [5, 26]. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 37, где кривая 4 показывает эффективность воздействия на кишечную палочку импульса, полученного в мембранном аппарате. На основании экспериментальных данных установлено, что степень выживаемости микрофлоры зависит от физико-химических свойств среды, вида и состояния микроорганизма, начальной концентрации микробов в растворе, гидродинамического состояния среды. Так как давление ударной волны и степень светового излучения убывает по мере удаления от разрядного канала по экспоненте, не все микроорганизмы, находящиеся в обрабатываемом объеме, подвергаются их воздействию. Поэтому дополнительное перемешивание жидкости предпочтительно.

Таблица 19. Влияние концентрации микроорганизмов и количества импульсов (энергия одного импульса 79,4 Дж) на бактерицидный эффект [11]

Концентрация микроорганизмов, мл·10 <sup>3</sup>	Количество живых клеток в 1 мл·10 <sup>3</sup>	Количество погибших микробов (%) после воздействия разрядов с числом импульсов			Эффективное число импульсов (M±s)
		5	10	15	
2	1,1	88,2	99,4	99,67	13±4
20	9,1	90,6	98,9	99,81	18±3
200	79,5	93,0	99,3	99,82	22±8
2000	772	93,2	98,7	99,13	30±4
20 000	7430	88,0	98,6	99,86	46±9

Примечание. Эффективное число импульсов M — это количество импульсов, приводящих к гибели 99,9% тест-микроба с доверительным интервалом точности ε при заданной достоверности α=0,99.

Для кишечной палочки зависимость гибели микрофлоры при действии единичного импульсного разряда с энергией 0,6—0,8×10<sup>2</sup> Дж находится по формуле [11]:

$$N = N_0 e^{-0,443 n}, \quad (70)$$

где N<sub>0</sub>, N — концентрация микробных клеток, исходная и после воздействия разряда, %, n — число импульсов.

В табл. 19 приведены данные о влиянии концентрации микроорганизмов в обрабатываемой среде на степень их выживаемости. Из данных табл. 19 следует, что между числом импульсов и количеством выживших клеток существует логарифмическая зависимость.

В последние годы энергия электроимпульсного разряда успешно используется для обеззараживания воды.

При высокой микробной загрязненности жидкостей порядка 1×10<sup>6</sup>—1×10<sup>7</sup> клеток в 1 мл количество клеток снижается на 3 порядка при затрате электроэнергии ~ 1 кВт·ч/м<sup>3</sup>. При увеличении этого значения в 2—3 раза можно полностью очистить обрабатываемую жидкость.

Для уничтожения микроорганизмов в жидких средах, которые обычно применяют в химико-фармацевтическом производстве, возможно применять воздействие низковольтного электрического разряда с напряжением 300—1000 В [9]. Как показывают исследования, эффект воздействия отмечается как для вегетативных, так и для спорообразующих форм микроорганизмов.



Одним из новых направлений использования электрогидравлического удара является ускорение или инициирование отдельных химических реакций с помощью электрического разряда.

При формировании лидеров, развитии разряда, свечении канала, захлопывании кавитационных полостей, потоков с большим градиентом скорости в жидкости возникает ряд физико-химических явлений, связанных с деструктивными механохимическими изменениями среды и веществ, находящихся в ней. Это — ионизация и разложение компонентов среды с образованием валентно-насыщенных свободных радикалов, образование первичных и вторичных радикалов, сольватирование заряженных частиц и электронов, окисление и восстановление, поли- и деполимеризация и т. д.

В сравнении с ультразвуком электрогидравлический удар, вернее электроимпульсный удар вызывает более сложные и разносторонние явления в жидкой среде, в особенности со стороны его ионизирующего действия, т. е. те явления, которые при ультразвуковом явлении проявляются только в определенных условиях, при электрогидравлическом эффекте выражены более ярко [5].

Тем не менее, как показывает опыт, выбор рационального, щадящего режима позволяет избежать деструктивных изменений вещества. Учитывая также, что все лекарственные вещества подвергаются по существующей технологии, в том числе и после воздействия электрогидравлического удара, дополнительной очистке, перекристаллизации и т. д., при выделении их в индивидуальном виде исключается возможность попадания в лекарственные препараты нежелательных примесей и веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г. А., Абрамов В. Я., Дементьев Г. П. и др. Роль пористой структуры в процессе массообмена в системе твердое тело — жидкость. — В кн.: Совершенствование теории и техники экстрагирования из твердых материалов с целью создания высокоэффективных автоматизированных экстракторов. Киев, 1974, с. 42—54.
2. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. — М.: Химия, 1977. — 272 с.
3. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д., Косых В. П. Об использовании высоковольтных искровых разрядов на процесс растворения

- в сильных водных электролитах.— Электронная обработка материалов, 1973, № 1, с. 43—45; № 2, с. 61—62.
4. *Аренков А. Б.* Основы электрофизических методов обработки материалов.— М.: Машиностроение, 1967.— 372 с.
  5. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1978.— 384 с.
  6. *Бережной А. И., Зельцер П. Я., Муха А. Г.* Электрические и механические методы воздействия при цементировании скважин.— М.: Недра, 1976.— 184 с.
  7. *Боданов В. В., Торнер Р. З., Красовский В. Н.* и др. Смещение полимеров.— Л.: Химия, 1979.— 192 с.
  8. *Бойко В. Д., Мизиненко И. В.* Экстракция растительного сырья с применением электрического разряда в жидкости. «Хим.-фарм. журн.», 1970, № 9, с. 38—41.
  9. *Грановский М. Г., Лавров И. С., Смирнов О. В.* Электрообработка жидкостей.— Л.: Химия, 1976.— 216 с.
  10. *Димов Х. Т., Пономарев В. Д.* Влияние электрогидравлического удара на степень разрушенности структуры сырья листьев красавки и семян дрока.— Фармация, 1979, № 6, с. 57—58.
  11. *Жук Е. Г.* Действие импульсных электрических разрядов на микробную клетку.— Электронная обработка материалов, 1972, № 1, с. 57—59.
  12. *Киржниц Д. А.* Экстремальные состояния вещества.— Успехи физ. наук, 1971, т. 104, вып. 3, с. 489—509.
  13. *Конюшная Ю. П.* Светогидравлический эффект.— В кн. «Открытия советских ученых». М.: Московский рабочий, 1979, с. 321—322.
  14. *Курочкина М. И.* Экстрагирование и выщелачивание твердых материалов.— Л.: Химия, 1978, с. 39—40.
  15. *Молчанов Г. И.* Ультразвук в фармации. М., Медицина, 1980, 202 с.
  16. *Наугольных К. А., Рой Н. А.* Электрические разряды в воде (гидродинамическое описание). М., Наука, 1971, 190 с.
  17. *Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта/Под ред. Г. А. Гулого.*— М.; Машиностроение, 1977.— 320 с.
  18. *Окунь Н. З.* Исследование волн сжатия, возникающих при импульсном разряде в воде. «Ж. тех. физики», 1971: № 2, с. 292—307.
  19. *Рогов И. А., Горбатов А. В.* Физические методы обработки пищевых продуктов.— М.: Пищевая промышленность, 1974, 584 с.
  20. *Степанов Б. И.* Квантовая электроника.— Минск: Наука и техника, 1979, 120 с.
  21. *Федоров Н. Е., Рогов И. А., Гаевой Е. К.* и др. Воздействие импульсных нагрзук на чистые бактериальные культуры.— М., 1967, с. 74—76.
  22. *Федоров Н. Е., Рогов И. А., Афанасьев Э. Э.* и др. Перспективы использования магнито-импульсных генераторов ударных волн в пищевой промышленности. В кн.: Тезисы докл. межвуз. конф. по применению новых электрофизических методов в пищевой промышленности. М., 1967, с. 71—73.
  23. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972, 307 с.
  24. *Чаплинская М. Г., Галун А. В., Калугина Н. А.* К вопросу использования лазера в производстве некоторых лекарств.— В кн.:

Современные проблемы фармацевтической науки и практики. Киев, 1972, с. 219—221.

25. Чубыкин М. М. Оценка дробящего действия импульсной нагрузки. В кн.: Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов. Иркутск, 1970, вып. 20, с. 23—25.
26. Эльпинер И. Е. Биофизика ультразвука. М.; Наука, 1973. 282 с.
27. Яцко М. А., Журавлева Н. А., Флауменбаум Б. Л. Определение влияния электрогидравлического эффекта на сочное растительное сырье.— В кн.: Электронная обработка материалов. М., 1971, № 5, с. 76—80.
28. Dimov. Chr. Über Extraktion von physiologisch aktiven Stoffen aus pflanzlichen Rohstoffen mit Hilfe elektischer Entladungen. Pharmazie, 1978, 33, H 2/3, S. 105—106.

## Глава IV

### **Высокочастотная (ВЧ) и сверхвысокочастотная (СВЧ) обработка лекарственного сырья**

В процессе переработки многообразного лекарственного сырья, подготовки вспомогательных материалов и растворителей при изготовлении большинства лекарственных форм часто используются энергоемкие и малоэффективные тепломассообменные процессы и теплое оборудование, на эксплуатацию которых уходит большая часть затрат производства. Это обусловлено тем, что традиционный метод передачи тепла с помощью нагретого пара, горячей воды, ИК-нагрева и других теплоносителей плохо обеспечивает равномерный и достаточно быстрый (до необходимого режима) прогрев сырья одновременно во всей его толще, что порой крайне необходимо.

Быстро безинерционного нагрева всего объема обрабатываемого сырья, высокого к.п.д. аппаратуры, возможности использования ее в автоматическом производстве можно достичь, нагревая лекарственное сырье в поле электромагнитных волн. Применение высокочастотных и сверхвысокочастотных колебаний в технологических процессах, связанных с обработкой или переработкой лекарственного сырья, является принципиально новым и прогрессивным методом.

Такая обработка сырья позволяет комплексно интенсифицировать технологические процессы путем улучшения качества готовой продукции, увеличения ее выхода, значительного сокращения производственных площадей, соблюдения необходимых санитарно-гигиенических условий обработки лекарственного сырья. Это выполнимо при условии, что метод используется рационально. В этом случае предполагается, что ВЧ- и СВЧ-нагрев будут включены в технологический процесс именно там, где возможен наибольший эффект: на стадии экстрагирования или упаривания жидкостей, получении густых и сухих экстрактов при сушке различного фармацевтического сырья (порошков, гранулятов, сыпучего расти-

тельного материала, различных полуфабрикатов, готовой продукции и т. д.), когда процессы в сравнении с традиционными могут быть ускорены в несколько раз.

Кривые рис. 38 показывают, что СВЧ-энергия (1) позволяет в 3—4 раза быстрее достичь заданной температуры бродильной смеси в сравнении с традиционным способом ее нагрева (горячей водой) [5] (2). СВЧ-нагрев производился при частоте 2450 МГц, мощности 930 В. Несмотря на явное преимущество обработки сырья электромагнитным полем, в отдельных случаях,

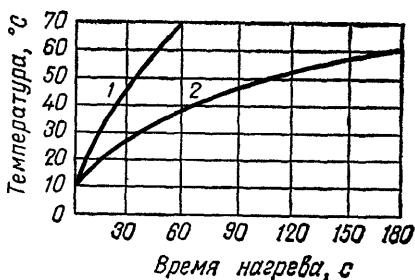


Рис. 38. Изменение температуры бродильной смеси в зависимости от способа нагрева. Объяснения в тексте.

целесообразно использовать СВЧ в сочетании с обычными способами. Такое сочетание позволяет найти оптимальное решение технико-экономических задач в производстве различных лекарственных средств.

При электромагнитной обработке происходит одновременный нагрев всей массы обрабатываемого материала как в макро-, так и микрообъемах. Это характерно для ВЧ и СВЧ-полей, обладающих способностью проникать на значительную глубину. При электромагнитной обработке полностью отсутствует тепловая инерция, а заданная температура достигается в объеме материала сразу же, т. е. практически исключается функция  $t=f(\tau)$  (где  $t$  — температура, °К,  $\tau$  — время, с). Как правило, готовность ВЧ- и СВЧ-аппаратуры к работе достигается в течение 30—50 с, что в условиях производства, в особенности заводского, экономически выгодно, так как при этом сокращаются энергозатраты предприятия в целом [25, 27, 28].

Другим важным преимуществом высокочастотной обработки является то, что в отличие от традиционного теплообмена здесь нет необходимости создавать,

Т а б л и ц а 20 Характеристика электромагнитных волн

Диапазон частоты и название волн	Длина волны ( $\lambda$ ), см	Название волн по длине, частоте (f) Гц
Высокие и ультра- высокие (радио- волны)	$10^6-10^2$	Длинные, средние, промежуточные, короткие, метровые $3 \cdot 10^4-3 \cdot 10^8$ Гц
Сверхвысокие (ультрарадио- волны, микроволны)	$10^2-10^1$	Дециметровые 300—3000 МГц ( $3 \cdot 10^8-3 \cdot 10^9$ Гц)
	$10^1-1$	Сантиметровые 3—30 ГГц ( $3 \cdot 10^9-3 \cdot 10^{10}$ Гц)
	$1-0,1$	Миллиметровые 30—300 ГГц ( $3 \cdot 10^{10}-3 \cdot 10^{11}$ Гц)
	$0,1-0,1^{-2}$	Субмиллиметровые (переходные) 300—3000 ГГц ( $3 \cdot 10^{11}-3 \cdot 10^{12}$ Гц)
Инфракрасные	$750-0,76^*$	Длинные, средние, короткие ( $4 \cdot 10^{12}-4 \cdot 10^{14}$ Гц)

Примечание. \* Длины волн указаны в мкм.

например при сушке лекарственного сырья, больших градиентов температур ( $\Delta T$ ), влажности ( $\Delta W$ ), давления ( $\Delta P$ ) [12]. Это объясняется тем, что в единице объема достигается высокая концентрация энергии, создаются одинаковые электрофизические условия как в центре, так и на поверхности обрабатываемого сырья. К особенностям сушки при таком подводе тепла следует отнести высокое значение к.п.д, так как энергия электромагнитного поля почти полностью преобразуется в тепло внутри объема [14], в результате чего тепловой к.п.д. ВЧ- и СВЧ-аппаратуры достигает 50—70% [4, 22].

Следует отметить некоторые недостатки, присущие электромагнитному полю, в особенности, при сушке: 1) эффективная глубина проникновения электромагнитных волн в обрабатываемый материал составляет 45—50 мм. При дальнейшем повышении толщины высушиваемого образца эффективность обработки снижается, что проявляется в увеличении длительности сушки; 2) высокая стоимость ВЧ- и СВЧ-аппаратуры, что обусловлено наличием сложных источников энергии инверторов и магнетронов с небольшим сроком службы (до 1500 ч), причем на долю их приходится значительная часть стоимости аппарата [4].

## Диапазон использования электромагнитных волн

В зависимости от длины и частоты электромагнитных колебаний магнитные поля их подразделяются на радиоволны, микроволны, инфракрасные волны [24]. В табл. 20 приведены некоторые физические данные каждого из указанных диапазонов волн. Из сверхвысокого диапазона наиболее эффективными для нагрева, сушки, экстракции растительного и животного сырья представляют волны дециметрового диапазона, из высокочастотного — метровые волны.

В СССР для промышленных целей ВЧ-обработки используются диапазон 1,5—20, 20—150 МГц, для СВЧ оборудования выделены частоты  $2375 \pm 50$  МГц, а также 915 и 433 МГц, длина волны соответственно 12,6 см; 32,8 см, 69,3 см.

## Сущность поляризации в диэлектриках

Известно, что если между заряженными обкладками конденсатора поместить проводник, то в последнем возникает электрическое поле. Напряженность образующегося поля определяется величиной и направлением заряда обкладки конденсатора.

Поскольку в проводнике движение электронов свободное, то одноименно заряженные частицы будут удаляться друг от друга, а разноименные сближаться. Возникает электрический ток.

По-иному влияет электрический ток на непроводники — диэлектрики, т. е. материалы, где нет свободного перемещения зарядов. Помещенные между заряженными обкладками конденсатора частицы диэлектрика поляризуются; они принимают определенную ориентацию, могут смещаться или поворачиваться в строго ограниченном пространстве и направлении. При этом электрический ток в диэлектрике не возникает. Явление поляризации объясняется тем, что в диэлектриках заряженные частицы (ионы и электроны) прочно связаны между собой в ассоциации, которые называются диполями.

ВЧ- и СВЧ-волны — это взаимосвязанные электрическое и магнитное поля, которые, проходя через пространство, образуют объемное электромагнитное поле. Под действием этого поля ось диполя диэлектрика стремится занять положение, параллельное пронизыва-

ющим линиям внешнего поля. Степень сдвига положительного и отрицательного заряда диполя в направлении внешнего поля зависит от напряженности последнего. На рис 39, а показана величина пространственного смещения заряда диполя в зависимости от прилагае-

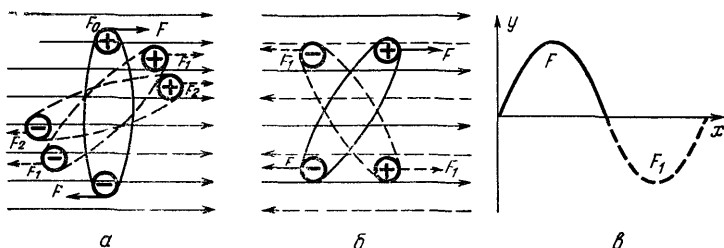


Рис 39 Диполь в переменном электромагнитном поле Объяснение в тексте

мой силы  $F$  электромагнитного поля (энергии), где  $F_0 < F_1 < F_2$ . С увеличением значения внешнего воздействия степень отклонения заряженных концов диполя от своего устойчивого состояния ( $F_0$ ) увеличивается с увеличением внешней силы — напряженности поля

Так как в диэлектриках диполей достаточно много и каждый из них находится в определенной связи с другими диполями, то под действием внешнего электромагнитного поля разноименные заряды соседних диполей стремятся расположиться рядом, в результате чего создается внутреннее электрическое поле.

При помещении диэлектрика в переменное электромагнитное поле заряды диполей будут ориентироваться и менять направление по синусоиде внешнего поля.

На рис. 39, б схематически показано изменение пространственной ориентации заряженных частиц диэлектрика под воздействием переменного электрического поля. Положение зарядов диполя при  $F$  соответствует первой половине синусоиды в экстремальной точке амплитуды. С приближением амплитуды к оси абсцисс сила  $F$  уменьшается, заряженные частицы диполя возвращаются к первоначальной пространственной ориентации. Развитие второй половины синусоиды внешнего поля воздействует на диполь с такой же силой, что и в первой, но в противоположном направлении (рис. 39, в). При этом, несмотря на сопротивление нативной структу-



ры молекулы, заряженные частицы диполя перемещаются ( $F_1$ ). Преодоление сил трения, сцепления и других, препятствующих перемещению в ту или другую сторону заряженных частиц диэлектрика, представляет собой работу, совершаемую переменным электромагнитным полем (ЭМП).

Таким образом, энергия ЭМП превращается в результате прохождения ее через диэлектрик в тепловую энергию.

С увеличением частоты ЭМП возрастает интенсивность перемещения (колебания) заряженных частиц диэлектрика. Это в свою очередь приводит к увеличению выделяемого тепла в объеме диэлектрического материала, находящегося под воздействием переменного ЭМП.

### ВЧ- и СВЧ-генераторы и установки

Для получения токов высокой частоты используются устройства для инвертирования тока или напряжения, которые называются инверторами. Существуют инверторы зависимые (ведомые электрической сетью) и автономные. В аппаратах первого типа (рис. 40, а) между источниками постоянного и переменного тока включены управляемый вентиль (В), сопротивление (R) и катушка индуктивности (L). В автономных инверторах (рис. 40, б)

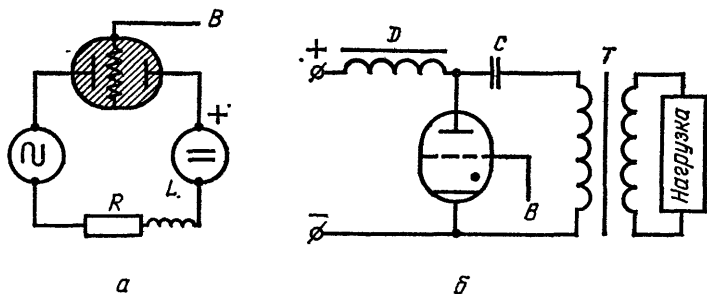


Рис 40 Электрическая схема инвертора  
а — зависимого, б — автономного

конденсатор (С) заряжается через дроссель (D) от источника постоянного тока, а затем разряжается через вентиль (В) и первичную обмотку трансформатора (Т). Во вторичной обмотке получается переменный ток. Современные инверторы созданы на базе ионных вентилях

(к. п. д. до 92%) и электронных ламп (к. п. д. 80%). С помощью этих генераторов возможно получать частоты 2,5—20 и 20—150 МГц.

ВЧ-установки могут монтироваться в поточные линии и при различных производственных процессах, связанных с переработкой лекарственного сырья: твердого, гранулированного, пастообразного, жидкого. На рис. 41 показана механизированная линия для высоко-

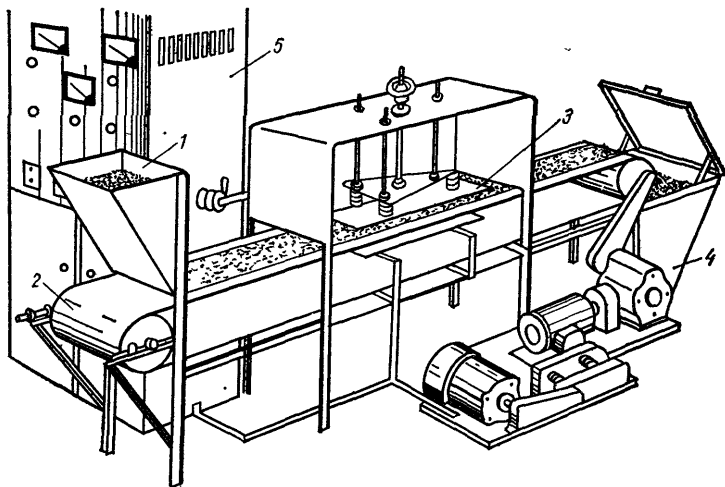


Рис. 41. Механизированная линия для ВЧ-стерилизации гранулята, питательных сред.

1 — бункер; 2 — конвейер; 3 — рабочий конденсатор; 4 — сборник; 5 — генератор ВЧ-энергии.

частотной стерилизации гранулятов, питательных сред. Для преобразования постоянного или переменного тока с частотой 50 Гц в сверхчастотный диапазон (300 МГц и более) создан прибор магнетрон [22]. Он является одним из основных элементов СВЧ-установки (аппарата). Магнетрон представляет собой диод специальной конструкции. На рис. 42 показана схема многорезонаторного магнетрона, широко используемого в различных отраслях народного хозяйства: а — вид системы резонаторов, б — вид в поперечном сечении. Питание в прибор подается через ножку катода (1). Последний помещен внутри металлического анода (2). С внутренней стороны анод имеет резонаторы (3, 5) и чет-

кое количество щелей (6). Один из резонаторов соединен с коаксиальным отводом для вырабатываемой частоты (4) через петлю связи и поршень настройки частоты (7). Анод имеет герметическую конструкцию в виде кольца, охлаждаемого снаружи с помощью водяной или воздушной рубашки. Внутри магнетрона создается высокое разрежение. Сам магнетрон помещен меж-

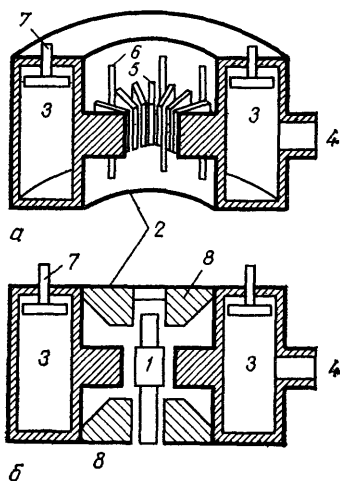


Рис. 42. Схема многорезонаторного коаксиального магнетрона.  
 а — вид резонаторов; б — вид в поперечном сечении.  
 Объяснения в тексте.

ду полюсами магнита (8), который создает сильное магнитное поле, перпендикулярное электрическому, текущему между анодом и катодом.

В тормозных областях поля образуются сгустки электронов, синхронно вращающихся с электромагнитной волной.

По аналогичной схеме работают более универсальные приборы — широкополосные усилители — амплитроны [22], выходная мощность которых может достигать высоких значений — сотен киловатт, при к. п. д. 70—90%. Здесь, как и в магнетроне, электроны вращаются по окружности с почти такой же угловой скоростью, что и ВЧ-волна в замедленной системе.

В целом СВЧ-аппарат состоит из ряда отдельных узлов, обеспечивающих стабильность работы аппарата, необходимую степень взаимодействия поля и обрабатываемого объекта, необходимую технику безопасности и санитарно-гигиенические нормы. Блок-схема типовой

СВЧ-установка состоит из электровакуумного генератора (магнетрона), источника питания, устройства, передающего в рабочую камеру СВЧ-энергию, и устройства связи, распределителя, обеспечивающего равномерный нагрев рабочей камеры, герметического уплотнения (ловушки) для предотвращения излучения энергии в окружающую среду, а также средства защиты обслуживающего персонала, системы управления.

Важным элементом любой СВЧ-установки является рабочая камера, объем ее в зависимости от типа аппарата колеблется от 15 до 150 л. Камера рассчитывается строго в соответствии с мощностью аппарата. СВЧ-энергия от магнетрона через защитный диэлектрический колпак поступает в рабочую камеру, в которой с помощью детектора электрическое поле выравнивается. Обрабатываемый материал размещается в камере на диэлектрической подставке. Стенки камеры и подставка не нагреваются, так как энергия от них отражается полностью.

Нагревательная камера может быть выполнена для работы в периодическом режиме или непрерывном. В последнем случае удлиняется срок службы магнетрона, сырье подвергается равномерному нагреву. Такие приборы можно использовать в поточных линиях различных производственных циклов. Шкафы периодического действия (СВЧ-печи) удобны для работы в условиях аптек, крупных аптечных производств для разжижения основ, получения настоев, отваров, стерильных мазей, суспензий, микстур, для подсушки полуфабрикатов и сушки сыпучих материалов, сгущения растворов и экстрактов, уничтожения микрофлоры и т. д. Специально сконструированного СВЧ-шкафа для фармацевтических целей пока не существует.

СВЧ-аппаратура для фабрик и заводов — это поточные установки проходного типа, которые имеют различные конструктивные особенности:

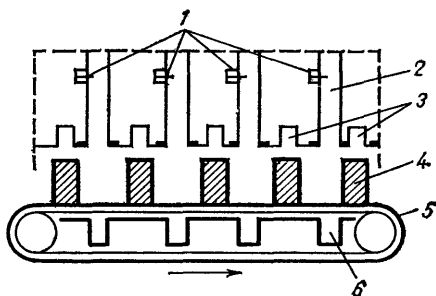
— конвейерные установки туннельного типа представляют собой прямоугольную камеру, через которую проходит транспортная лента с обрабатываемым сырьем. Электромагнитное поле образует в них стоячую волну, что не позволяет равномерно распределять СВЧ-энергию;

— установки для нагрева в волноводе. Здесь сырье проходит (протекает) по трубке, выполненной из про-

зрачного для электромагнитных волн материала (стекло, пластмасса, фарфор, бумага), и интенсивно нагревается в поле бегущей волны;

— установки с параболическими излучателями (рис. 43). Бегущая волна от каждого из пяти излучателей (2) СВЧ-генератора (1), с устройством развязки (3) попадает на обрабатываемое сырье (4), движущееся по транспортеру (5), и нагревает его. Избыток энергии в случае отсутствия сырья поглощается водяной нагрузкой (6).

Рис. 43. Схема СВЧ-установки с параболическими излучателями.



— установки роторного типа. При всех равных условиях в сравнении с конвейерными СВЧ-установками установки роторного типа в 2—2½ раза меньшую площадь, за счет того, что рабочие камеры в виде секций расположены на вращающемся роторе. Здесь окна загрузки и выгрузки совмещены, что уменьшает степень утечки электромагнитного поля. Частота вращения ротора 0,1—0,5 мин<sup>-1</sup>.

В аптечном или заводском производстве использование СВЧ-энергии может быть малоэффективным, ввиду возникновения определенных трудностей. Например, небольшая мощность имеющейся в наличии аппаратуры, которая не дает возможности полностью пробивать слой обрабатываемого лекарственного сырья; это объясняется неравномерностью распределения СВЧ-энергии ввиду ослабления электромагнитной энергии по объему в полости резонатора. К этому приводит увеличение скорости потока обрабатываемой продукции, когда время пребывания сырья в поле электромагнитных волн недостаточно. В этом случае необходимо произвести соответствующие инженерные расчеты по определению оптимальной

толщины слоя или скорости потока обрабатываемой жидкости, обеспечивающей наиболее полное поглощение энергии, изменить направление движения потока относительно движения генерируемого поля. Так, для СВЧ-обработки различного виноматериала и бродильных смесей предложено устройство, заключающееся в том, что нагрев потока жидкости производится в специальном змеевике-нагревателе в многомодовом поле стоячих

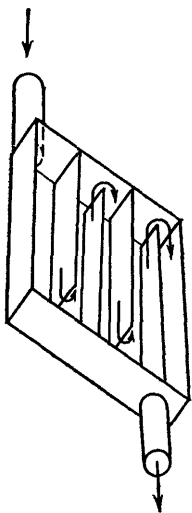


Рис. 44. Схема змеевика-нагревателя.

волн (5). Змеевик сделан из «прозрачного» для СВЧ-поля материала — органического стекла. Свободно проходя через стенки излучателя, СВЧ-поле нагревает до заданной температуры поток жидкости. На рис. 44 изображена схема змеевика для термообработки различных жидкостей в потоке с расходом  $2 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$  при уровне подводимой энергии 10—50 кВт. Поток энергии подается сверху перпендикулярно движению слоя жидкости.

### Диэлектрические и структурные показатели лекарственного сырья

Сырье растительного и животного происхождения, используемое для производства различных лекарственных средств, можно отнести к диэлектрикам. Основными ха-

рактизирующими показателями диэлектриков являются диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$ , коэффициент поглощения (проводимость диэлектрика)  $\epsilon''$ , угол потерь  $\operatorname{tg}\delta$ .

Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$ ) — величина, показывающая, на сколько ослабляется высокочастотное поле, пронизывающее диэлектрический материал. Степень ослабления электромагнитного поля определяют структура, состав и геометрическая форма материала диэлектрика. Если диэлектрическую проницаемость воздуха условно принять за единицу, то диэлектрическая проницаемость любого лекарственного сырья будет больше единицы и колеблется в широких пределах. Так, у свежесобранных корней, листьев, травы лекарственных растений, животного лекарственного сырья и др.  $\epsilon'$  составляет 40—65. В то же время у порошкообразных лекарственных средств и сырья, жиров и масел находится в пределах 4, 12—6,85 [6, 9]. Такая большая разница  $\epsilon'$  различного лекарственного сырья и продукции связана со многими факторами. В первую очередь можно отметить структурную особенность материала; тип исследуемого сырья — растительного, животного, минерального или иного происхождения. В зависимости от морфолого-анатомического или кристаллического строения, химического состава клеток и тканей или особенностей связей между частицами и т. д., способа предварительной подготовки сырья диэлектрическая проницаемость может меняться. Например, у порошкообразных таблетуемых лекарственных веществ, которые относятся к твердым диэлектрикам, наблюдается слабая ионная поляризация, так как у них имеются асимметричные кристаллические, молекулярные связи, полярные группы кристаллизационной или адсорбционной влаги — факторы, участвующие в поляризации в большей степени при их механической обработке — прессовании, и в меньшей степени при наведенной поляризации, так как на их поверхности уже имеются электрические заряды.

Коэффициент поглощения  $\epsilon''$  — потери проводимости — это потери высокочастотной энергии, возникающие из-за сопротивления материала диэлектрика при взаимодействии последнего с электромагнитным полем. На величину  $\epsilon''$  также влияют различные факторы, в том числе структура материала, его плотность, а также температура, химический состав. Для сырья раститель-

ного происхождения  $\epsilon''$  составляет  $\approx 12-16$ , у животного сырья до  $19-20$ , у жиров и масел  $0,2-0,5$ .

Угол потерь  $\text{tg} \delta$  представляет собой угол, который определяет (дополняет) сдвиг фазы между током и напряжением при помещении материала-диэлектрика в высокочастотном электромагнитном поле.

Для различных сред величина  $\text{tg} \delta$  различна: у проводников больше единицы, у диэлектриков — меньше. У лекарственного сырья животного происхождения  $\text{tg} \delta \approx 0,3$  [2], у растительного  $0,22-0,28$ , у порошкообразного  $0,0013-0,0063$ . У материалов, которые могут быть упаковкой, посудой и в которых возможно проводить СВЧ-облучения лекарственных средств (фторопласт, полиэтилен, стекло, фарфор, бумага),  $\text{tg} \delta$  еще меньше —  $0,0001-0,070$ .

Диэлектрические характеристики лекарственного сырья находятся в тесной взаимосвязи между собой:

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg} \delta . \tag{71}$$

Если в процессе технологической обработки сырья (сушки, стерилизации и т. д.) используются СВЧ-аппараты различной частоты, то каждой частоте соответствуют диэлектрические характеристики.

При СВЧ-обработке ведущее место занимают процесс поглощения СВЧ-энергии обрабатываемым материалом, глубина проникновения, а следовательно, и эффективность воздействия электромагнитного поля. Поглощение ВЧ- и СВЧ-энергии лекарственным сырьем во многом зависит от состояния и поведения частиц обрабатываемого образца, от согласования с ним генератора.

Удельную энергию, поглощаемую лекарственным сырьем, можно определить по формуле:

$$P_0 = 0,556 \cdot 10^{-12} \cdot \epsilon' \cdot \text{tg} \delta \cdot f \cdot E^2 \text{ (Вт/см}^3\text{)}, \tag{72}$$

где  $f$  — частота электрического поля, Гц;  $E$  — напряженность поля, В/м.

Если часть энергии не поглотилась нагрузкой (материалом), то она отражается, образуя стоячую волну с напряжениями в максимуме ( $U_{\text{max}}$ ) и минимуме ( $U_{\text{min}}$ ), которые характеризуются коэффициентом стоячей волны по напряжению  $m$ :

$$m = \frac{U_{\text{max}}}{U_{\text{min}}} ; \tag{73}$$



В правильно согласованных системах значение  $m$  составляет 1,5—2,0. Глубина проникновения СВЧ-энергии в обрабатываемое сырье  $S$  зависит от многих факторов, в том числе от скорости распространения света (в вакууме)  $C$ , магнитной проницаемости веществ  $\mu$ , постоянной ослабления поля  $K$ :

$$S = 2C(\omega \cdot \sqrt{\epsilon'} \cdot \operatorname{tg} \delta)^{-1}, \quad (74)$$

где  $\omega$  — угловая частота,  $\text{с}^{-1}$ .

Для случая ослабления электромагнитного поля до 37% процесс приближенно описывается формулой:

$$S = \frac{1}{k} \cdot \sqrt{\epsilon'} (2\pi \cdot f \cdot \epsilon' \cdot \sqrt{\mu}). \quad (75)$$

При ослаблении СВЧ-энергии вдвое в сырье, имеющем комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_0$ , значение величины  $S$  будет находиться из выражения:

$$S = 3\lambda_0 \left[ 8,68 \pi \left( \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \cdot \operatorname{tg} \delta \right]^{-1}, \quad (76)$$

где  $\lambda_0$  — длина волны в свободном пространстве.

### ВЧ- и СВЧ-нагрев лекарственного сырья

В практике химико-фармацевтических фабрик и заводов, крупных аптек в процессе переработки сырья часто требуется тепловая подготовка растворителей, жидкостей, лекарственных и вспомогательных материалов. Не исключая из технологического цикла традиционные методы подвода тепла, следует отметить, что использование ВЧ- и СВЧ-энергии оказывается зачастую экономически выгодным.

На рис. 45 показана динамика разогрева застывшего густого растительного экстракта в ВЧ-поле (1), ИК-излучением (2), горячей водой (3). Как видно из рис. 45, скорость поднятия температуры в сырье до заданного уровня на ВЧ-установках сокращается в несколько раз в сравнении с другими методами.

В связи с внедрением в производство новейших электрофизических методов, в том числе ВЧ- и СВЧ-нагрева, имеет смысл рассмотреть механизм внутренних явлений, происходящих в сырье, т. е. тепломассообмен при таком нагреве, направление этих основных потоков, что позволит рационально использовать этот вид энергии.

Как известно, любое лекарственное сырье — это частицы животного, растительного или минерального происхождения различных размеров, имеющие не только определенную поверхность, но и влажность, неравномерно распределенную по всему объему. В связи с более интенсивным испарением влаги с поверхности эти слои, как правило, содержат влаги меньше, чем внутренние. Кроме того, неравномерности влагосодержания могут возникнуть в результате наличия в какой-то части образца большого количества трещин, пор, различных изломов, более плотных тканей.

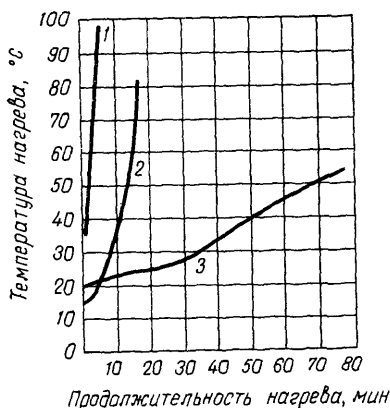


Рис. 45. Эффективность различных способов нагрева. Объяснения в тексте.

При нагреве под действием электромагнитного поля во всем объеме облучаемого материала одновременно возникают внутренние источники тепла. Однако мощность тепловыделения каждого из них будет неодинакова ввиду того, что в отдельном микрообъеме (слое) отмечается различная влажность сырья, а следовательно, проявятся и различные диэлектрические свойства продукта. Возникает градиент температуры, который осуществляет молекулярный перенос вещества, а также создает избыточное внутреннее давление, которое разрушает структуру обрабатываемого сырья, образуя в нем дополнительную капиллярность. В областях максимума нагрева внутри облучаемой частицы возникает поток массы от центра к поверхности и испарение жидкости с поверхности. При этом соответственно меняются диэлектрические свойства веществ, что оказывает влияние на общую картину и кинетику нагрева.

Если сделать некоторые допущения, то известную систему дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса для внутренних источников тепла в тонком слое обрабатываемого сырья можно представить в виде, удобном для практического решения многих поставленных задач [23]:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \alpha \cdot \nabla^2 t + \frac{Q_v}{C \rho_0}, \quad (77)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \alpha_{m_2} \cdot \nabla^2 \omega + \varepsilon \frac{\partial \omega}{\partial \tau}, \quad (78)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = -\frac{\varepsilon}{C_0} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial \tau}. \quad (79)$$

где  $t$  — температура тела, К;  $\tau$  — продолжительность процесса, с;  $\alpha$  — коэффициент температуропроводности тела,  $m^2/s$ ;  $Q_v$  — мощность внутренних источников тепла ( $Q_v = 0,56 \cdot 10^{-12} E^2 f \varepsilon''$ );  $E$  — напряженность поля, В/м;  $C$  — удельная теплоемкость тела, Дж. с/(кг·К);  $\rho_0$  — плотность сухого вещества образца,  $kg/m^3$ ;  $\omega$  — влагосодержание, кг влаги на 1 кг продукта;  $\alpha_{m_2}$  — коэффициент диффузии жидкости,  $m^2/ч$ ;  $\varepsilon$  — коэффициент фазового превращения жидкость—пар;  $P$  — избыточное давление в образце, Па;  $C_0$  — емкость образца по отношению к влажному воздуху;  $\nabla$  — оператор Гамильтона.

Если источник электромагнитной энергии выключается, то в результате уменьшения испарения влаги внутри образца предельное избыточное давление релаксируется. Изменение  $P$  в этот момент описывается выражением:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = \alpha_p \cdot \nabla^2 \cdot p. \quad (80)$$

На рис. 46 показаны характерные кривые изменения избыточного давления в материале от времени воздействия СВЧ-энергии — сплошная линия, и без нее — пунктирная линия.

Для каждого вида лекарственного сырья характерен свой коэффициент поглощения ВЧ- и СВЧ-энергии, от которого зависит темп нагрева. При большом содержании во влажно-пористых материалах механически связанной влаги (свыше 30%) происходит быстрое ее вскипание во всем объеме. Выделяющийся в большом объеме пар вскрывает клетки, поры, капилляры в материале, что приводит к значительному измельчению обрабатываемого сырья (эффект «диэлектрического» разруше-

ния). Процесс начинается лавинообразно при 55—60°C — в точке, еще далекой от фазы кипения. Это объясняется тем, что при повышении температуры начинается выделение пузырьков растворенного в жидкости газа, которые становясь зародышами парообразования, вскипают при давлении насыщенных паров, равном атмосферному. Измельчение сырья при диэлектрическом нагреве в пищевой промышленности используется для «взрывания» зерен кукурузы [11].



Рис 46 Кривые изменения избыточного давления. Объяснения в тексте

Математически этот процесс можно описать следующим образом. Если клетку с жидкостью представить в форме шара с диаметром  $d$ , то ее объем будет равен:

$$V_0 = \frac{d^3 \pi}{6} . \tag{81}$$

При повышении температуры  $\Delta t$  коэффициенты расширения жидкости в клетке  $\beta_1$  и самой оболочки  $\beta_2$  изменятся, тогда изменится и объем клетки:

$$\Delta V = \frac{d^3 \pi}{6} (\beta_2 - \beta_1) \Delta t . \tag{82}$$

Как уже было сказано, при нагревании из внутриклеточного сока начнет выделяться растворимый в нем газ. Кроме того, к этому газу присоединяется газ, который образовался в процессе жизнедеятельности в самой клетке и находился в межклеточном пространстве, порах, капиллярах. Тогда объем жидкости будет равен:

$$V_{ж} = (V_0 - V_r)(1 + \beta_1 \Delta t) . \tag{83}$$

А изменение объема газа в клетке составит:

$$\Delta V_r = V_r [1 + \beta_r (T_r^1 - 293)] . \tag{84}$$

Так как при вскипании жидкости от 20 до 100°C ведущим параметром становится парообразование, то при  $V_0 = \text{const}$  (объем клетки практически не изменяется за короткий промежуток времени) внутри клетки при данной температуре  $T_r$  будет развито высокое давление  $P_r^1$  — достаточное для разрыва клеточной стенки:

$$P_r^1 = P_r [1 + \beta_r (T_r^1 - 293)]^{-1}. \quad (85)$$

Максимальное внутреннее давление, при котором стенка клетки толщиной  $b$  при постоянной прочности на разрыв  $\delta$  начинает разрушаться, обратно пропорционально диаметру ( $d$ ) клетки:

$$P_{\text{max}} = 4 \frac{\delta \cdot b}{d}. \quad (86)$$

Зная значения развиваемого внутриклеточного давления газом и  $P_{\text{max}}$ , нетрудно рассчитать режим разрушения клетки при СВЧ-нагреве.

В случае, если обрабатываемое лекарственное сырье представляет капиллярную структуру, то необходимое для его разрушения давление  $P_k$  вычисляется по формуле:

$$P_k = \eta \frac{C^2}{2\rho} \cdot S_k. \quad (87)$$

где  $\eta$  — показатель сопротивления капилляра, Н·с/м;  $C$  — скорость движения потока жидкости на выходе, м/с;  $S_k$  — длина капилляра от центра тяжести жидкости до ее поверхности, м.

Нарушение структуры обрабатываемого материала используется при ВЧ-обработке какао бобов и кофейных зерен. Изменение внутренней структуры не только обеспечивает легкое измельчение сырья в крупку, но и уменьшает до 50 % энергетические затраты на его размол [22].

СВЧ-нагрев также применяется для разрушения сырья с толстой клеточной стенкой, семян злаковых растений, имеющих плотную оболочку, различных корнеплодов. Мощность СВЧ-аппаратуры при этом должна быть выше 5,4 кВт/кг, при темпе нагрева 1,3—1,6 К/с.

Для структур с более слабой клеточной оболочкой достаточно мощности СВЧ-поля порядка 1—2 кВт. На рис. 47 показано изменение вязкости суспензий крахмала 0,75% (кривая 1) и 1% (кривая 2) в зависимости от продолжительности воздействия СВЧ-поля. Крахмаль-

ное зерно с распределенными в нем полярными молекулами воды представляет собой неоднородную термодинамическую систему. При СВЧ-нагреве образуется неравномерное температурное поле, которое не только расширяет внутренние связи, но и разрывает оболочку. В результате внутриклеточное содержимое переходит в растворитель, наступает клейстеризация, вязкость раствора повышается [1].

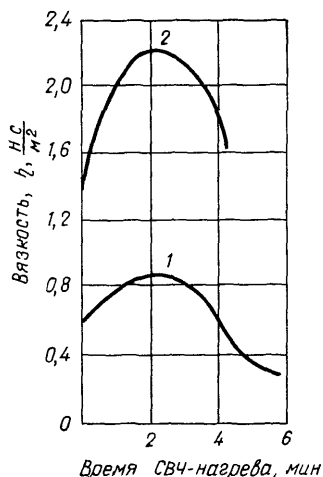


Рис. 47. Изменение вязкости суспензии крахмала в воде в зависимости от времени воздействия СВЧ-поля. Объяснения в тексте.

Используя различия в коэффициентах поглощения жидкостей, можно с помощью СВЧ-нагрева получить некоторые масла растительного происхождения: шиповника, облепихи, барбариса, горчицы и др., используемые для лечебных целей.

Как правило, содержание этих масел в косточках и плодах небольшое. При измельчении такого сырья образуется большая поверхность контакта с кислородом воздуха и масло окисляется (портится). Учитывая, что коэффициент поглощения масла весьма низок и оно не поглощает СВЧ-энергию, можно получить его, нагревая малоразрушенное сырье. При быстром СВЧ-нагреве водяной пар, расширившись в десятки раз от первоначального состояния жидкости, вытолкнет из клеток пор и капилляров капельки масла, которые можно собирать известными способами.

Внедрению ВЧ- и СВЧ-аппаратуры в фармацевтическое производство препятствуют не только недостаточность ВЧ-аппаратуры или высокая еще стоимость СВЧ-установок, но и отсутствие исследований в области влияния мощного электромагнитного поля на физико-химические и механические свойства лекарственного сырья, возможные пути изменения основных действующих веществ, а также предубежденность в определенной мере. Так, существует мнение, что белки растительного происхождения (да и животного тоже) при нагреве в электромагнитном поле коагулируют в большей степени, чем при обычной тепловой обработке. Продукты коагуляции связывают внутриклеточное содержимое, закупоривают в частицах сырья капилляры, каналы, трещины. В результате этого процесс экстрагирования биологически активных веществ замедляется, так как изменяются соотношения в системе массообмена. Модельные исследования показывают, что это суждение неверно. Так, при приготовлении настоев и отваров в инфундирном аппарате и с помощью СВЧ-нагрева найдено, что в обоих случаях коагулирует одинаковое количество белков.

С повышением температуры при СВЧ-нагреве, по данным нефелометрии, плотность профильтрованных растворов уменьшается в меньшей степени, чем при тепловой обработке сырья. Это можно объяснить тем, что при СВЧ-нагреве время температурного воздействия значительно меньше, а следовательно, и степень коагуляции уменьшается. Об этом же свидетельствуют данные о большей абсорбции красителей коагулированными белками при тепловой обработке. Таким образом, для СВЧ-нагрева характерны менее глубокие денатурационные и постденатурационные изменения белковых молекул в сравнении с обычной термообработкой лекарственного сырья. В значительно меньших, чем при термической обработке, при СВЧ-нагреве отмечаются потери витаминов. Так, при обработке электромагнитным полем извлечений лекарственных растений с малой концентрацией спирта потери витаминов составляют в среднем 12% против 20—28%. При приготовлении из лекарственного сырья отваров и настоев с помощью СВЧ-нагрева содержание витамина С падало на 12%, при нагреве в инфундирном аппарате до 40%; потери витамина В<sub>1</sub> составили соответственно — 20 и 33%, витамина

$V_2$  — 10 и 25%, витамина РР — 5 и 25%. Это объясняется тем, что действующие вещества в отварах, полученных с помощью СВЧ-нагрева, в меньшей степени подвергаются термическому воздействию, а следовательно, и меньшей деструкции. С помощью СВЧ-нагрева было получено большое количество прописей настоев и отваров идентичных, а во многих случаях с большим содержанием основных действующих веществ, в сравнении с настоями и отварами, приготовленными в инфундирных аппаратах.

При приготовлении настоев и отваров в СВЧ-поле требуемое количество сырья заливается водой комнатной температуры и ставится в рабочую камеру. Отвары готовятся путем нагрева в СВЧ-поле в течение 3 мин, настои — в течение 1 мин. После этого извлечениям дают остыть 10 мин. В случае, если отвары и настои готовятся в количестве более 1 л, время нагрева необходимо увеличить соответственно до 5 и 3 мин, используя для лучшего проникновения СВЧ-поля инфундирки типа плоских фотографических кювет.

Большие перспективы сулит внедрение электромагнитных волн различных частот в экстракционный процесс для выделения с помощью полярных растворителей алкалоидов, полифенолов, гликозидов и других биологически активных соединений.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности не только ускорения стадии экстрагирования, но и увеличения общего выхода готовой продукции.

По мнению ряда авторов [19, 21], это объясняется тем, что в поле высоких частот электромагнитных волн увеличивается десорбция экстрагируемых веществ за счет снижения степени гидратации. При этом размеры сольватированных молекул уменьшаются, вследствие чего увеличивается общий массоперенос вещества в системе клетка — экстрагент. Следует добавить, что при диэлектрическом нагреве уменьшается вязкость внутриклеточного сока за счет появления внутренних источников тепла, с множественной температурной неравномерностью, связанной с различными диэлектрическими свойствами клеток и тканей, что значительно увеличивает коэффициент свободной диффузии. Быстрее идет коагуляция белковых соединений и крупных полимеров растительного происхождения, мешающих диффузии основной массы внутриклеточного содержимого.



Исследований в этой области пока мало. В настоящее время достоверно доказано, что в статических условиях более приемлемым оказалось переменное, в динамических — постоянное электромагнитное поле [19]. В последнее время источником многих биологически активных веществ становятся продукты морей и океанов. Это различные морские животные, отдельные виды рыб, креветок, моллюсков, планктон, водоросли, низшие животные. Существующие способы заготовки и хранения такого сырья предполагают быстрое замораживание в блоках до низких температур, с последующим размораживанием на перерабатывающих химико-фармацевтических фабриках и заводах. Имеется опыт по размораживанию ВЧ- и СВЧ-полем крупных блоков замороженной рыбы ( $-34^{\circ}\text{C}$ ) до температуры  $-1^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин. Размораживание горячим воздухом или водой проводится в таких случаях в течение 24 ч, причем отмечаются деструктивные изменения основных действующих веществ.

Довольно быстро удается размораживать с помощью токов высокой частоты крупные блоки замороженного животного и растительного сырья. Производительность некоторых установок довольно высока при небольшом расходе затраченной энергии — до  $75 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ . Экономически выгодным режимом считается затрачиваемая мощность  $12 \text{ Вт/см}^2$  при частоте  $13\text{—}16 \text{ мГц}$ . При этих условиях в течение  $1\text{—}2$  мин удается разморозить плоды и ягоды, используемые для изготовления лекарственных сиропов.

### **ВЧ- и СВЧ-сушка лекарственного сырья**

Согласно теории сушки А. В. Лыкова [10], стадия удаления влаги из капиллярно-пористых тел сопровождается сложными тепломассообменными процессами. При конвективном подводе тепла в поверхностном слое высушиваемого материала температура повышается, в нем создается градиент температур — температурное поле, которое способствует перемещению влаги. В результате перемещения влаги возникает поле влажности.

Часть влаги испаряется с поверхности, остальная влага движется по направлению потока тепла в более глубокие слои высушиваемого материала. В свою очередь обезвоживание верхних слоев материала приводит к диф-

фузии влаги по путепроводящим каналам: порам, трещинам, щелям из внутренних слоев на периферию, т. е. к поверхности.

Таким образом, процесс перемещения влаги осложняется возникновением двух противотоков — термодиффузия от поверхности к центру и диффузия от центра к поверхности. За счет противотоков влаги, а также под влиянием других факторов внутри материала возникает избыточное давление. Весь этот сложный процесс описывается уравнением [11]:

$$J = -a_{ж} \rho_0 \Delta \omega - a_{ж} \cdot \rho_0 \delta \Delta T - K_p \Delta P, \quad (88)$$

где  $J$  — плотность потока влаги,  $\text{кг/м}^{-2}$ ,  $\rho_0$  — плотность жидкости,  $\text{кг/м}^3$ ,  $a_{ж}$  — коэффициент влагопроводности  $\text{м/ч}$ ,  $\Delta \omega$  — градиент влажности,  $\Delta T$  — градиент температуры,  $\Delta P$  — градиент давления,  $\delta$  — коэффициент термо-влагопроводности,  $1/\text{град}$ ;  $K_p$  — коэффициент переноса вещества, обусловленный градиентом давления.

Для интенсификации процесса сушки можно повысить темп нагрева. Это приведет к более интенсивному перемещению и испарению влаги, так как с повышением температуры увеличивается разность между поверхностью высушиваемого материала и средой. Однако повышение температуры среды может привести к тепловому разрушению структуры биологически активных веществ, находящихся в обрабатываемом лекарственном сырье: витаминов, ферментов, иридоидов и др., которые не выдерживают высокой термической обработки. Поэтому в промышленных условиях все чаще используются нетрадиционные методы сушки, в том числе в поле высоких и сверхвысоких частот электромагнитных волн.

Если же рассматривать влагоперенос в капиллярно-пористых телах, каковым является лекарственное сырье, с точки зрения воздействия на коэффициент диффузии электромагнитного поля высоких и сверхвысоких частот, процесс выглядит несколько иначе, чем при конвективном подводе тепла [10], так как градиента давления, вызванного движением противотоков, практически нет, а возникает избыточное давление пара. В этих условиях влажное лекарственное сырье проявляет себя в ином свойстве, а именно: релаксируя электрическое и магнитное поле, оно становится релаксационно-поляризованной системой. Если обозначить электрическую поляризацию через  $\lambda_э$ , а магнитную через  $\lambda_м$ , а соответствующую на-

пряженность полей через  $E$  и  $B$ , то в однородном электромагнитном поле при переносе влаги, помимо сил диффузии  $\Delta\omega$  и термодиффузии  $\Delta T$  будут действовать силы  $x_3 = (\Delta E)\pi_3$  и  $x_M = (\Delta B)\pi_M$ . Следовательно, общий поток  $j$  влаги будет определяться соотношением:

$$J_{\text{свч}} = -a_m \cdot \rho_0 \cdot \Delta\omega - a_m^T \rho_0 \Delta T - a_m^3 \cdot \rho_0 (\Delta E)\pi_3 - a_m^M \cdot \rho_0 (\Delta B)\pi_M, \quad (89)$$

где  $a_m^3$ ,  $a_m^M$  — коэффициенты электро- и магнитодиффузии влаги во влажном сырье,  $\rho_0$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

Каждый из членов уравнения (89) определяет конкретную величину. Первый — диффузию влаги, второй — термодиффузию, третий — диффузию под действием электрического поля (электродиффузия влаги), четвертый — магнитодиффузию влаги в неоднородном магнитном поле.

В случае однородного электромагнитного поля перемещение влаги будет определяться разностью между напряженностью поля в равновесии  $E_e$  и в данный момент  $E$ , которая обозначается движущей силой  $\tilde{E}$ , равной  $E_e - E$ , а общий поток будет определяться выражением:

$$J = a_m \cdot \rho_0 \Delta\omega - a_m^T \rho_0 \cdot \Delta T - \tilde{a}_m^3 \cdot \rho_0 \cdot \tilde{E}, \quad (90)$$

где  $\tilde{a}_m^3$  — коэффициент электродиффузии влаги в переменном электрическом токе.

В указанном уравнении не фигурирует величина  $\tilde{B} = (B_e - B)$ , так как она является тензором и согласно принципу Кюри несовместима с векторами  $\Delta\omega$ ,  $\Delta T$  и  $\tilde{E}$ . Учитывая, что  $\tilde{B}$  в определенной степени участвует в процессе влагопереноса, величина  $\tilde{B}$ , означающая некоторое усреднение и снижение ранга тензора, входит в формулу величины потока влаги, обусловленной переменным магнитным полем  $J_M$ . Точно так же  $\tilde{E}$  входит в значение потока влаги, обусловленного электродиффузией  $J_3$ :

$$J_M = -a_m^M \cdot \rho_0 (\text{grad } B)\pi_M - \tilde{a}_m^M \cdot \rho_0 \cdot \tilde{B}, \quad (91)$$

$$J_3 = -a_m^3 \rho_0 (\text{grad } E)\pi_3 \cdot \tilde{a}_m^3 \rho_0 \tilde{E}. \quad (92)$$

Приведенные формулы (91), (92) показывают степень влияния электромагнитного поля на перенос влаги при сушке. Однако значения коэффициентов магнитной и электрической диффузии ввиду недостаточности экспериментальных данных пока рассчитать невозможно.



Рис. 48. График изменения давления пара внутри сырья в процессе ВЧ-сушки.

Небольшие значения электрофизических характеристик лекарственного сырья ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\text{tg}\delta$ ) позволили использовать возможности сушки его с помощью ВЧ- и СВЧ-нагрева.

Высокочастотная сушка применима для обработки лекарственного сырья растительного и животного происхождения. Для этого вида сушки характерна высокая скорость парообразования за счет быстрого разогрева внутренних источников тепла. На рис. 48 показана в безразмерном масштабе кинетика роста давления паров внутри высушиваемого растительного материала. ВЧ-сушка удобна для термолабильного лекарственного сырья, особенно животного происхождения, так как в большинстве случаев сушку ведут при температуре 12—20°C с использованием вакуума. Измельченное сырье в вакуумной камере находится между электродами, на которые подается ток высокой частоты (до 40 МГц). В течение всего периода сушки (90—120 мин) выделяющаяся при разогреве сырья влага удаляется из вакуумной камеры. Потеря влаги сырьем доходит до 50—75%. ВЧ-сушку удобно использовать для растительного сырья, трудно поддающегося сушке другими способами. Так, было определено, что при ВЧ-сушке (частота 1,3 МГц, расстояние между стенками конденсатора 5—7 см) зрелых плодов хурмы потеря влаги составила 22 кг за 30 с при общей обрабатываемой массе 40 кг, при конечной влажности продукта 25%. При комбинировании сушки с традиционным методом нагрева время обработки сырья

сократилось вдвое (до 16 с). Аналогичная картина наблюдается при сушке лекарственного сырья СВЧ-полем. На рис. 49 показана динамика сушки сильновлажного материала СВЧ-полем (1) конвективным способом — горячим воздухом (2) и комбинированным способом (3). При комбинированном способе сушка от 100 до 27% влажности осуществлялась обычным конвективным способом, с 70 до 5% — СВЧ-полем. Кривые рис. 49 показывают, что продолжительность сушки в 1 и 3 случаях значительно сокращается.

Наиболее рационально использование СВЧ-энергии на конечной стадии сушки, когда традиционные методы малоэффективны. Так, высушивание сырья, содержащего 10% влаги, до остаточной влажности 5% обычно проводят в течение 120—150 мин, при СВЧ-сушке — за 5—10 мин. Исследования показывают, что явления противотока при ВЧ- и СВЧ-сушке лекарственного сырья при правильном подборе размеров (толщины слоя) частиц существенно уменьшаются. Здесь главенствующее место занимает объемный равномерный прогрев всей толщи материала, что значительно упрощает тепло- и массообмен. При этом отсутствует поле влажности, невелико влияние градиента температуры, вследствие того, что  $\Delta T$  незначи-



Рис. 49. Влияние способа сушки на ее продолжительность.

тельно. Однако этой разностью пренебрегать нельзя, так как она возникает за счет испарения с поверхности влаги, подходящей из внутренних слоев.

При сушке электромагнитным полем первостепенное значение приобретает градиент давления  $\Delta P$ , который в отличие от традиционной сушки образуется не за счет противотоков влаги в материале, а от избыточного давления паров влаги внутри частиц материала, особенно после

подачи ВЧ- и СВЧ-энергии, так как в этот период отвод влаги с поверхности практически ничтожен.

Исключительно широкое разнообразие и сложность структуры исходного лекарственного сырья оказывают существенное влияние на электрофизические свойства как готовых лекарственных средств, так и полупродуктов, подвергаемых технологической переработке. Требуются исследования с целью создания классификации лекарственного сырья по электрофизическим свойствам, так как без их знания невозможно рационально использовать новейшие физические методы в фармацевтической практике.

Исходя из электрофизических параметров, все лекарственное сырье условно можно подразделить на электролиты, диэлектрики и проводники. Диэлектрические свойства лекарственных веществ, как уже отмечалось, зависят от многих факторов, в том числе от физико-химического состояния, содержания влаги, присутствия отдельных солей, кислот, щелочей и др.

Существенное значение имеют и физические свойства генерируемой энергии. Изменение диапазона — высокой и сверхвысокой частоты и температуры материала также приводит к изменению диэлектрических показателей.

Изучение диэлектрических свойств животных тканей, используемых как исходное лекарственное сырье для получения отдельных препаратов, показало общую закономерность в уменьшении величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в процессе снижения содержания влаги в материале. Это объясняется тем, что эффект поляризации ослабляется из-за уменьшения численного содержания поляризованных частиц (молекул) в результате их дефростации.

Увеличение содержания в тканях электролитов, например натрия хлорида до 3%, приводит к увеличению почти в 2 раза  $\epsilon''$  в то время как  $\epsilon'$  практически остается без изменения. Резкое увеличение проводимости диэлектрика можно объяснить увеличением в материале содержания свободных заряженных частиц — ионов.

Повышение плотности высушиваемого материала в интервале 0,92—1,00 г/см<sup>3</sup> способствует возрастанию  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в среднем на 20 и 15% соответственно.

При изменении генерируемой частоты тока в пределах 433—3500 МГц для сушки различного лекарственного сырья диэлектрическая проницаемость уменьшается обратно пропорционально увеличению частоты, в то время

как коэффициент поглощения с увеличением частоты уменьшается незначительно.

На диэлектрические свойства при сушке в электромагнитном поле существенное влияние оказывает изменение температуры высушиваемого материала. Между  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и температурой обрабатываемого сырья имеется обратная зависимость. В то же время при возрастании температуры  $\text{tg}\delta$  изменяется по экспоненте.

Сушка свежесобранного растительного сырья в отличие от сырья животного происхождения имеет свои осо-

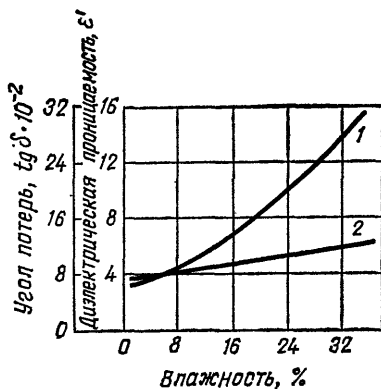


Рис. 50. Изменение электрофизических свойств картофельного крахмала в процессе удаления влаги.  
1 —  $\epsilon'$ ; 2 —  $\text{tg}\delta$ .

бенности. Первоначально, при прохождении электромагнитных волн, клеточная оболочка-мембрана ведет себя как проводник тока. Повышение температуры до 40—50°C приводит к разрушению белково-липидного комплекса мембраны. В этот период растительный белок денатурируется. Происходит перераспределение влаги за счет выделения клеточного сока. При дальнейшем образовании клетки меняются ее диэлектрические свойства. Например, при СВЧ-сушке крахмала — одного из самых распространенных вспомогательных компонентов при приготовлении присыпок, таблеточной массы, болтушек и т. д. электрофизические свойства крахмала меняются в зависимости от изменения различных факторов. Из рис. 50 следует, что с уменьшением влагосодержания крахмала показатель  $\epsilon'$  существенно снижается, в то время как  $\text{tg}\delta$  меняется на относительно малую величину. Снижение значения  $\epsilon'$  объясняется уменьшением адсорбционной влаги до мономолекулярного слоя, что при-

водит к снижению количественного содержания поляризованных диполей [1]. Обезвоженные кристаллические цепочки крахмала практически не имеют поляризованных диполей и здесь проявляется только слабая ионная поляризация, характерная для таблетлируемых лекарственных средств. С уменьшением содержания влаги в крахмале ухудшается проводимость, что приводит к уменьшению угла потерь  $\text{tg}\delta$ . В целом при высушивании крахмала постепенно снижается поглощение энергии. В связи с этим при сушке растительного материала рекомендуется ступенчато снижать мощность СВЧ-аппарата, т. е. при достижении заданной температуры в материале следует переключить мощность на более слабую ступень или производить сушку отдельными импульсами.

Сушка токами высокой частоты в промышленных условиях осуществляется на комбинированных сушилках, где на одном из конвейеров радиационным способом (генераторами инфракрасного излучения) осуществляется предварительный нагрев сырья, затем сырье переходит на металлизированный транспортер, который вместе с пластиной (зазор 5—10 см) образует конденсатор высокой частоты.

Для сушки большого количества твердого лекарственного сырья (измельченных корней, корневищ, клубней, одресневших изрезанных стеблей, травы, крупного и мелкого гранулята, кристаллических сыпучих материалов) с влажностью 10% до содержания влаги 2—5% удобны СВЧ-установки конвейерного типа, работающей на частотах 433 или 915 МГц, длина волны которых позволяет проникать электромагнитной энергии на достаточно большую глубину.

В табл. 21 приведены пределы проникновения СВЧ-энергии в лекарственное сырье (растительное и животное при влажности 75—85%) в зависимости от температуры и частоты электромагнитного поля [14].

Производительность СВЧ-сушилок конвейерного типа может колебаться от 80 до 980 кг/ч, при скорости движения конвейера 0,4—2,0 м/мин, толщине слоя обрабатываемого сырья до 15 см, температуре воздуха в камере от 20°C до 80—105°C в зависимости от требуемого режима обработки. Длительность обработки сырья составляет 90—240 с в зависимости от того, какого размера частицы сырья взяты для сушки. На рис. 51 показана двухтуннельная СВЧ-сушилка конвейерного типа мощностью



Таблица 21. Глубина проникновения СВЧ-энергии в сырье в зависимости от частоты импульсов и температуры

Температура, °С	Глубина (см) проникновения СВЧ-энергии при частоте, МГц		
	433	915	2375
-20	50—100	15—70	6,0
-10	18—100	12—45	4,0
0	15—80	9—20	2,5
+20	12—90	8—20	2,0
+40	12—100	8—30	2,5
+60	15—100	10—50	3,0
+80	20—100	12—80	4,0

50 кВт, работающая на частоте 915 МГц, в которой СВЧ-энергия подается через щелевой волновод (1) на конвейер с сырьем. Для улучшения системы теплообмена и интенсификации процесса снизу через перфорированную ленту конвейера (4) с помощью насоса (3) подается горячий воздух, который отводится с помощью центробежных вентиляторов через патрубок (5). С целью предотвращения утечки СВЧ-энергии на вводе и выводе сырья из рабочей камеры располагается система ловушек (2).

В вертикальных СВЧ-сушилках, как правило, также осуществляется комбинированный способ нагрева. Энергия СВЧ-поля подается сверху на «кипящий» слой мате-

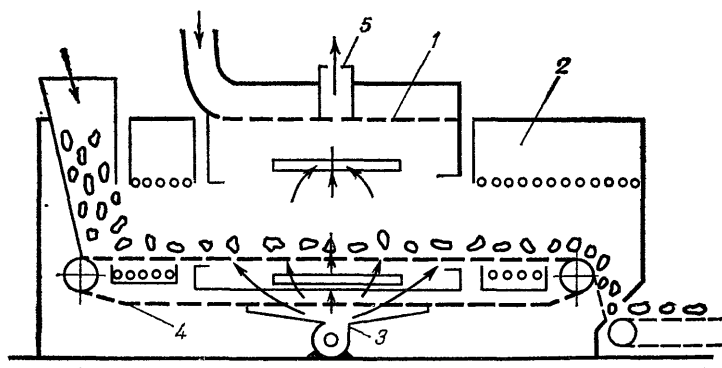


Рис. 51. СВЧ-конвейерная сушилка туннельного типа (длина туннеля 6,4 м, ширина 2,3 м).

риала: гранулы, измельченное растительное или животное сырье, химические вещества, через который снизу под давлением протекает горячий воздух.

Существуют сушилки, где щелевые волноводы круглого сечения расположены вдоль траектории падения гранул, капель жидкости. Здесь СВЧ-энергия концентрируется к оси аппарата. В результате такого расположения волноводов СВЧ-энергии в материале возникает градиент температур от центра к периферии, выталкивающий жидкость на поверхность высушиваемого материала, которая при испарении уносится горячим воздухом.

С помощью СВЧ-поля можно сушить материалы под вакуумом, осуществлять комбинированную сублимационную сушку.

### **ВЧ- и СВЧ-стерилизация и пастеризация лекарств и лекарственного сырья**

В настоящее время разработаны высокочастотный и сверхвысокочастотный методы стерилизации и пастеризации отдельных пищевых продуктов и питательных сред [15, 16, 17], что позволило предположить возможность проведения процесса стерилизации жидких лекарственных форм и термолабильного лекарственного сырья. Основным преимуществом по сравнению с антисептированием или традиционными тепловыми способами стерилизации при этом методе являются: понижение эффективной температуры обработки сырья, т. е. температуры, при которой проявляются стерилизующий эффект, сокращение времени обработки, а в связи с этим сохранение основных физико-химических свойств, присущих тому или иному сырью, или лекарственной форме, возможность использовать стерилизацию и пастеризацию в электромагнитном поле в непрерывном поточном производстве без контактирования с поверхностью рабочих частей оборудования.

Высокочастотный метод успешно применяется для стерилизации растворов, соков, извлечений питательных сред из пшеничных отрубей, свекловичного жома, продуктов переработки кукурузы. При нагревании токами высокой частоты микроорганизмы, находящиеся в толще или на поверхности обрабатываемого сырья, подвергаются колебаниям, резонансной частоте электромагнитной волны [3]. Этим колебаниям в зависимости от диэлект-

рических свойств подвергаются и форменные элементы, входящие в состав клеток, молекулы составляющей их жидкости. Наступает селективный разогрев микрообъема, происходит множественный разрыв связей, затем липидных стенок и мембран.

Действие ВЧ-поля на различные микроорганизмы неодинаково. Так, при быстром повышении температуры до 100°C за счет энергии ВЧ-волн достигается полная стерильность при заражении растворов и сред плеснями, дрожжевыми и неспорообразующими формами микроорганизмов. При небольших дозах воздействия рост дрожжей усиливается. Для уничтожения спорообразующих форм необходим нагрев в поле ВЧ стерилизуемого материала до 150—155°C. Быстро действуют токи высокой частоты на вегетативные формы микроорганизмов, что проявляется в угнетении их роста, изменении морфологических признаков и гибели. Вирусы под действием токов ВЧ теряют вирулентность.

При стерилизации в производственных условиях химико-фармацевтических фабрик влажного лекарственного сырья: гранулятов, свежеизмельченных тканей растительного происхождения, отсыревших растительных порошков и т. д. рекомендуется кратковременная стерилизация в течение 60—140 с при толщине слоя сырья 14—40 мм до температуры 150°C. Указанный режим ВЧ-сушки характерен для частот 40, 68 МГц (мощность генератора 10 кВт) с изменяемым зазором между пластиной конденсатора и продуктом.

На бактерицидный эффект ВЧ-поля влияют многие факторы: конструктивные особенности аппарата, мощность, температура, продолжительность воздействия, частота. Волны длиной до 5 м не оказывают влияния на клетку, более 15 м — угнетают ее жизнедеятельность [7, 8, 13].

На скорость СВЧ-стерилизации различных жидкостей сиропов (сахарного, вишневого, малинового), извлечений из растительного и животного сырья, фруктово-ягодных экстрактов и соков, используемых для корригирования вкуса при приготовлении детских лекарственных форм, влияют исходная концентрация и вид микроорганизмов, средний темп нагрева, конечная температура стерилизации, состав сиропа или другой жидкости.

Сравнительная оценка СВЧ-стерилизации с термической обработкой указывает, что в технологическом ас-

пекте при использовании СВЧ-энергии значительно сокращается время приготовления сиропа, уменьшается концентрация микроорганизмов или они полностью погибают. Например, для приготовления сахарного сиропа по ныне существующей технологии растворения сахара в воде (0,64 кг/0,36 л) смесь необходимо в течение 40 мин варить, а затем дать ей дважды вскипеть через 20—25 мин. При этом ввиду высокой температуры кипения (110—160°C) часть сахара может карамелизоваться. Не считая времени нагрева котла и воды, процесс стерилизации сиропа продолжается около 1½ ч, причем содержание микроорганизмов, наиболее типичное для лекарственных сиропов, при исходной их концентрации  $2,0 \cdot 10^2$ — $2,5 \cdot 10^3$  кл/см<sup>3</sup> через 2 мин воздействия высоких температур 100, 115, 125°C соответственно падает до 160—2000, 80—900, 20—200 кл/см<sup>3</sup>.

При стерилизации сахарного сиропа СВЧ-методом на частоте 2400 МГц (мощность генератора до 2500 Вт) при среднем темпе нагрева 0,7—0,9°C/с количество микроорганизмов при той же их начальной концентрации составило (соответственно температурам 100, 115, 125°C) 60—10, 0—70 кл/см<sup>3</sup>. Таким образом, после растворения сахара по обычной технологии в производственный цикл можно ввести СВЧ-стерилизацию, которая при указанных аппаратурных режимах заканчивается через 2—3 мин. Физико-химические свойства и органолептические качества сиропа полностью сохраняются и лишь при нагреве свыше 130°C цветность раствора меняется в пределах 0,1—0,3 ед. При СВЧ-нагреве, начиная с 30—40°C, погибают вегетативные формы микроорганизмов и дрожжи (средний темп нагрева 1,0—1,2°C/с), при 70—80°C — наиболее устойчивые спорообразующие формы, причем, как было сказано выше, степень летальности зависит от соотношения начального содержания микробов  $N_k$  к содержанию после обработки  $N_o$ . Эффективность СВЧ-стерилизации во многом зависит от темпа нагрева. Например, при среднем темпе нагрева 0,8°C/с спорообразующие микроорганизмы погибают через 155 с, при темпе нагрева 1,5°C/с — через 25 с. Через 60 с  $N_o/N_k$  составляет около 0,01, т. е. наступает практически полная стерилизация.

Если сиропы и другие жидкие лекарственные формы содержат небольшое количество спирта (в составе экстрактов, настоек, консерванта), то СВЧ-стерилизация бо-

лее эффективна. Основными факторами здесь остаются конечная температура проведения процесса и темп нагрева. Время стерилизации сокращается и составляет менее минуты, а температура процесса не превышает 60°C, что весьма важно в случае, если в растворе находятся термолабильные, летучие вещества (витамины, эфирные масла, антибиотики).

Исследования режимов СВЧ-стерилизации различных материалов показывают [15], что кривые выживания микроорганизмов при СВЧ-стерилизации и обычной тепловой стерилизации практически совпадают, а процесс их отмирания в полулогарифмическом масштабе описывается прямыми линиями. Однако, учитывая, что при СВЧ-стерилизации важным фактором наряду с температурой является темп нагрева  $\Theta$ , в параметр, характеризующий время уменьшения микрофлоры в 10 раз, необходимо ввести значение и этого показателя.

Приведенную к определенным температуре ( $t$ ) и темпу нагрева ( $\Theta$ ) летальность при исследуемом режиме СВЧ-стерилизации  $L_t^\Theta$  рассчитывают суммированием произведений коэффициентов летальности  $l_{t_{k1}}^{\Theta_{k1}}$  на продолжительность СВЧ-нагрева  $\Delta\tau_{k1}$  [16]:

$$L_t^\Theta = \sum_{i=1}^{i-k_1} l_{t_{k1}}^{\Theta_{k1}} \cdot \Delta\tau_{k1}, \quad (93)$$

где  $k_1$  — количество отрезков, на которые разбивается зона СВЧ-нагрева.

Летальность различных микроорганизмов под влиянием СВЧ-поля также неодинакова.

На рис. 52 показаны кривые выживания отдельных микроорганизмов: *Monilia candida* (1), *Hansenula apotata* (2), *Torula abba* (3) в спирто-водном материале при темпе подвода энергии 1,5°C (4). Кривые рис. 52 показывают, что наиболее устойчивы к СВЧ-энергии *Monilia candida*. В СВЧ-поле частотой 1400 МГц в течение минуты при температуре до 34°C погибают стафилококки, кишечные палочки, палочки Коха, прекращается размножение бактерий.

Механизм стерилизации в поле СВЧ мало чем отличается от стерилизации токами высокой частоты. Клеточные элементы (ядро, хромосомы, аппарат Гольджи и т. д.), имеющие различную диэлектрическую проницаемость, при прохождении через них электромагнитных

волн становятся точечными источниками тепла различной интенсивности. Возникают разные температурные поля, которые увеличивают проницаемость клеточных мембран, что приводит к гибели клетки в целом.

С помощью СВЧ-энергии возможно стерилизовать в расфасованном виде уже готовую продукцию: различные мази, пасты в тубах, лекарства в конвютах (оцелюфаненных и бумажных), упакованные в коробках (сборы, присыпки и другие порошки), крахмальные облатки и желатиновые капсулы, не содержащие гидрофильной жидкости, россыпью таблетки, драже, пилюли, спансулы [26].

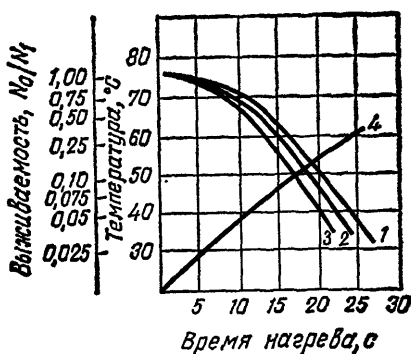


Рис. 52. Кривые выживания микроорганизмов при СВЧ-нагреве (2400 МГц, 200 Вт).

Стерилизация ампул, жидких лекарственных форм, укупоренных под колпачок — нежелательна, так как в замкнутой емкости возникает избыток давления паров испарившейся жидкости, взрывающий ее. В результате наступает разгерметизация — растрескивание стенок ампул, срыв защитного колпачка или обвязки.

В отдельных случаях можно стерилизовать в полях ВЧ и СВЧ перевязочный, мелкий вспомогательный материал, широко используемые в аптечном производстве (марля, вата, фильтры), различную стеклянную и фарфоровую посуду. ВЧ- и СВЧ-поля можно применять как в отдельности, так и в сочетании с тепловым способом, но при низкой температуре и в более короткие сроки (5—10 мин). Вопросы стерилизации вспомогательного материала требуют дополнительных исследований.

Представляет интерес использование ВЧ- и СВЧ-нагрева для получения и консервирования плодово-ягодных соков и извлечений из свежих растений, используемых

как в виде отдельных лекарственных форм, так и в качестве компонентов или вспомогательных веществ. Это соки ландыша, наперстянки, дурмана, валерианы, крапивы, чистотела, белладонны, подорожника, коланхоэ, витаминные препараты плодов шиповника, хвои, ели и сосны, ягод черной смородины, облепихи, моркови, капусты и т. д. Технология приготовления многих из них по методикам, предложенным Институтом фармакохимии АН ГрузССР, предполагает измельчение сочного растительного сырья в вальцах, прессование, добавление небольшого количества консервантов спирта или хлорэтона, пастеризацию путем нагревания полученного сока до 77—78°C в течение 30 мин, охлаждение, фильтрацию, фасовку. Витаминные препараты готовятся путем экстрагирования измельченной растительной массы горячей водой при 75°C. В случае присутствия большого количества пектинов применяют ферментацию соков в течение 8—12 ч при температуре 43—45°C или очистку с помощью активированного угля при 70°C. Способы получения соков и извлечений по описанной технологии оправдали себя в промышленных условиях, однако они имеют и недостатки. Так, отдельные гликозиды, иридоиды, витамины, другие биологически активные вещества при многократном контактировании с кислородом воздуха (при измельчении, прессовании), воздействии повышенной температуры (при экстрагировании, удалении коллоидов), большой продолжительности термической обработки (при ферментации, фильтровании) в значительной степени теряют свою активность или вовсе разлагаются. Процесс разложения продолжается и после приготовления препаратов, т. е. при хранении.

Использование электромагнитного поля как на отдельных стадиях термической обработки, так и на стадии стерилизации (пастеризации) позволяет сохранить необходимое качество активных веществ, удлинить сроки годности препаратов при продолжительном хранении.

При консервации яблочных соков с помощью СВЧ-нагрева (частота 2400 МГц) темп прироста температуры составлял 1,8°C/с, максимальный нагрев до 80°C, время процесса до 45 с. При их тепловой пастеризации подогрев до 85°C осуществлялся в течение 20 мин и соки выдерживались при этой температуре в течение 30 мин. При консервации сорбиновой кислотой соки подогревались до 85°C и выдерживались в течение 5 мин.

Найдено, что воздействие повышенной температуры во всех случаях уменьшает содержание сахарозы, возникает карамелизация сахаров, ускоряются меланоидиновые реакции. Этот процесс уменьшается в ряду: пастеризация → консервация сорбиновой кислотой → СВЧ-нагрев. Аналогично изменяется содержание витамина С. После продолжительной термической обработки во время пастеризации количество аскорбиновой кислоты в соке уменьшается на 56%, в соке, консервированном сорбиновой кислотой, на 19%, при СВЧ-нагреве на 20%. Потери витамина С в процессе хранения яблочного сока при тем-

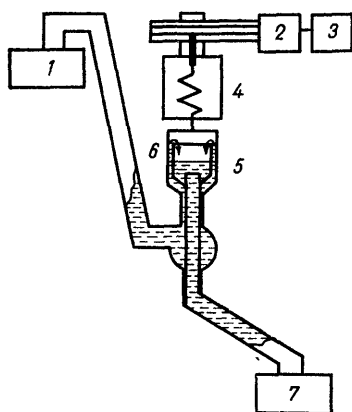


Рис. 53. Схема СВЧ-установки для обработки извлечений из свежих растений.

пературе 20°C более значительны, чем при 0°C. Здесь, по-видимому, неустойчивая диэнольная группа аскорбиновой кислоты под действием температуры окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты, в результате чего витамин С теряет свою активность [13].

На рис. 53 приведена схема СВЧ-установки, пригодной как для обработки соков, так и других извлечений из лекарственных растений с помощью электромагнитного поля. Пастеризуемая жидкость из накопительного резервуара (1) подается в наружный сосуд (6), из которого жидкость тонким слоем перетекает в концентрически расположенный внутренний сосуд (5). Электрическая энергия, подаваемая из источника питания (3) в магнетрон (2), преобразуется в СВЧ-энергию, которая через волновод подается в излучатель (4) и далее на тонкий слой



жидкости, перетекаемой из внешнего сосуда (6) во внутренний (5) и далее в сборник (7). Температура пастеризации 60—80°C позволяет сохранить термолабильные вещества при достаточной степени стерильности.

Для пастеризации с помощью ВЧ-нагрева извлечений из растений, укупоренных в стеклянные флаконы, используется установка, имеющая трехэлектродный конденсатор (средний высокопотенциальный, два боковых — заземлены) (рис. 54). Расфасованная жидкость проходит в два ряда между обкладками конденсатора и подвергается воздействию токов ВЧ [19].

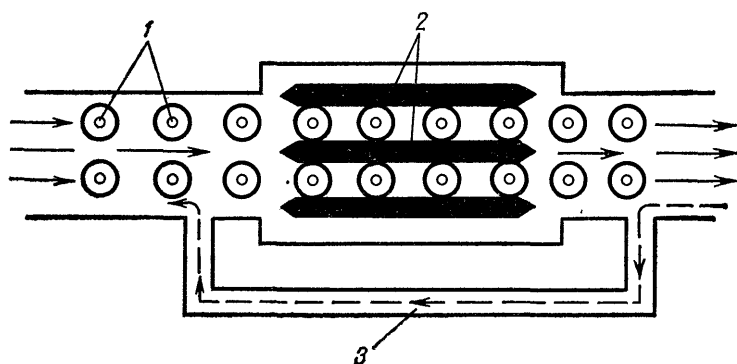


Рис. 54. Установка для ВЧ-пастеризации жидкостей.  
1 — поступающий поток флаконов; 2 — рабочий конденсатор; 3 — горячий воздух.

При пастеризации СВЧ-полем водных извлечений (соков, микстур, настоев, отваров) отмечены характерные изменения диэлектрических свойств жидкостей. С увеличением частоты электромагнитного поля диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  уменьшается, а коэффициент поглощения  $\epsilon''$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  монотонно возрастают, что иллюстрируют кривые рис. 55.

Этот процесс зависит от ряда факторов. С увеличением температуры уменьшаются значения всех электрофизических величин, что обусловлено увеличением интенсивности теплового движения молекул, препятствующего ориентации поляризованных диполей; увеличивается глубина проникновения СВЧ-поля во всех диапазонах волн, что объясняется высокой концентрацией диполей воды, имеющих резонансную частоту, близкую к взятым частотам.

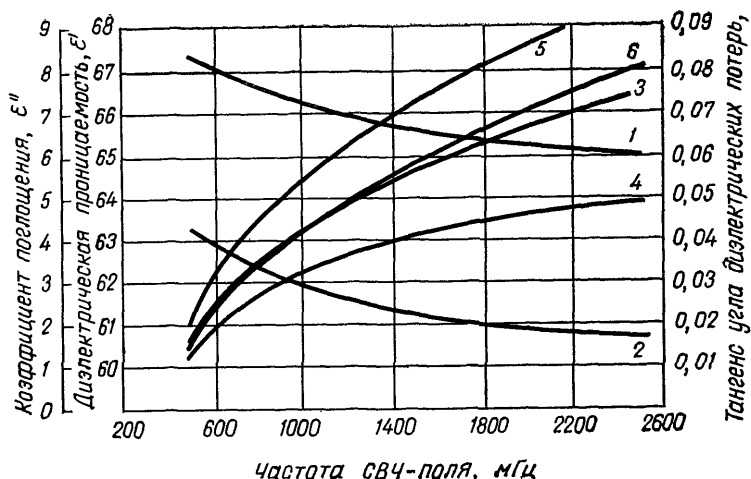


Рис. 55. Изменение диэлектрических показателей водного извлечения коры дуба  
 1 —  $\epsilon'$  при 20°C; 2 —  $\epsilon'$  при 70°C; 3 —  $\epsilon''$  при 20°C; 4 —  $\epsilon''$  при 70°C,  
 5 —  $\text{tg}\delta$  при 20°C, 6 —  $\text{tg}\delta$  при 70°C.

там. С увеличением содержания экстрактивных веществ значения электрофизических величин также падают.

На рис. 56 приведена схема установки для пастеризации различных жидкостей (водных извлечений, эмульсий низких концентраций, соков, фармацевтических растворов). После осветления в емкости (5) жидкость под небольшим избыточным давлением через трехходовой кран (6) и фильтр (4) направляется в теплообменник (1), где нагревается от 15—20°C до 60°C встречным потоком жидкости, уже прошедшей пастеризацию. Далее она поступает непосредственно в рабочую камеру, где осуществляется пастеризация при 65°C СВЧ-полем (2), и пройдя через выдерживатель (3), попадает в секцию регенерации, где охлаждается встречным потоком до 20°C. Собирается жидкость в мерник (7).

### Активация ферментных препаратов

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства, на отдельных фабриках и заводах немедицинского профиля производятся лекарственные препараты из продуктов переработки животного сырья или отходов

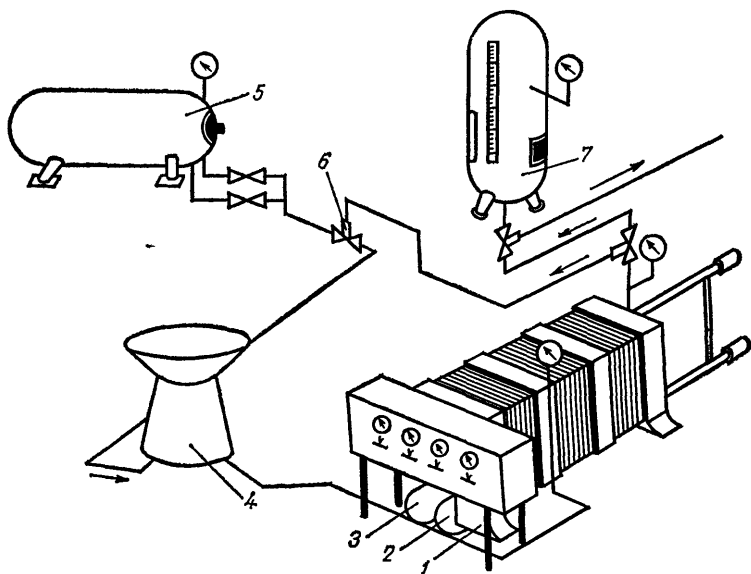


Рис. 56. Схема установки для пастеризации СВЧ-способом жидких продуктов. Объяснения в тексте.

производства. Среди них большая группа ферментных препаратов. Это — трипсин, химопсин, пепсин, тромболин, фибринолизин, дезоксирибонуклеаза, лидаза, ронидаза, панкреатин, препараты диагностического назначения, активность которых во многом зависит от строгого соблюдения технологии производства. В первую очередь это касается стадии термической обработки, нарушение режимов которой приводит к уменьшению активности фермента. Для традиционного конвективного подвода тепла характерно наличие флюктуаций температур — неравномерностей нагрева жидкостей по всему объему нагреваемого раствора. В связи с этим в толще жидкости обрабатываемого ферментного препарата увеличение ферментативной активности будет неодинаковым. В каком-то микрообъеме наступит максимум активности, в другом (ближе к нагревающей поверхности, где температура может превышать 40—50°C) будут отмечаться начальные стадии денатурации белка, где-то (при низкой температуре) активация еще не наступила. Таким образом, при конвективном подводе тепла чаще говорят об интегральной (усредненной) активности по объему.

Применение СВЧ-энергии при соблюдении правил технологии исключает эти недостатки, так как электромагнитное поле образует внутренние источники тепла по всей толще обрабатываемого объема, т. е. градиенты температур практически отсутствуют. На примере обработки СВЧ-полем 0,01% водного раствора ферментного препарата амилосубтилина в резонаторе печи «Славянка» (частота 2450 МГц) показано, что в интервале температур 20—65°C и длительности обработки 5—20 с активность

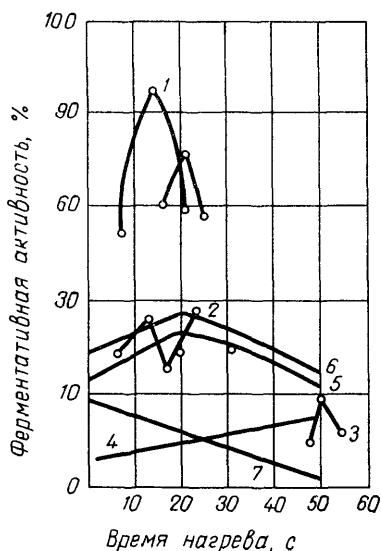


Рис. 57. Изменение ферментативной активности амилосубтилина при различных режимах и способах нагрева. Объяснение в тексте.

препарата увеличивается на 70% по сравнению с контролем — необработанным препаратом [20]. На величину ферментативной активности при СВЧ-нагреве влияют темп нагрева и длительность воздействия электромагнитного поля. При подборе оптимального уровня подводимой энергии  $P_{\text{онт}}$ : скорость нагрева 1,2—2°C/с, время обработки раствора — 20 с и температура нагрева — 35,5°C. Ферментативная активность препарата может увеличиться на 70—90%. При снижении уровня подводимой энергии (нагрев до 30—32°C в течение 45 с) каталитическая активность препарата снижается до 80—90% от контроля. Аналогичная картина отмечается и при превышении оптимального режима. На рис. 57 представлены кривые зави-

симости ферментативной активности амилоусубтилина от СВЧ-нагрева при разных уровнях подводимой энергии: кривая 1 при  $P = P_{\text{опт}}$ , кривая 2 при  $P > P_{\text{опт}}$ , кривая 3 при  $P < P_{\text{опт}}$ . Сравнительная характеристика увеличения ферментативной активности препарата при конвективном нагреве показана на кривых 4 при 30°C, 5 при 40°C, 6 при 50°C, 7 при 60°C, из которых следует, что максимальное повышение активности препарата (на 20—25%) наступит через 20 мин нагревания ферментируемой жидкости. При СВЧ-нагреве время на рис. 57 указано в секундах, при конвективном нагреве — в минутах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Г. А., Остапенков А. М., Лукьянов А. Б. Действие полей СВЧ на крахмал. Известия вузов. Пищевая технол., 1979, № 3, с. 140—141.
2. Большаков А. С., Логвинов Г. П. Экспериментальные исследования режимов размораживания пищевых продуктов и кулинарных изделий в поле СВЧ.— В кн.: Научные труды. Оборудование предприятий общественного питания. МИНХ. М., 1976, вып. 3, с. 86.
3. Вашков В. И. Средства и методы стерилизации, применяемые в медицине.— М.: Медицина, 1973, с. 157—159.
4. Вышелесский А. Н. Диэлектрические свойства мышечной ткани мяса в диапазоне СВЧ.— В кн.: Труды МИНХ им. Г. В. Плеханова. Вопросы технологии приготовления пищи и продуктов общественного питания. М.: 1974, вып. 2, с. 170.
5. Гагарин М. А., Бакулин В. П., Губиев Ю. К. Использование СВЧ-энергопривода в винодельческой промышленности.— Виноградарство и виноделие, 1975, № 5, с. 38—40.
6. Голубев Л. Г., Сажин Б. С., Валашек Е. Р. Сушка в химико-фармацевтической промышленности.— М.: Медицина, 1978.— 272 с.
7. Гусева И. И., Фин Л. М., Каданер Я. Д. Влияние СВЧ-поля на микрофлору пива и безалкогольных напитков.— В кн.: Электронная обработка материалов. Кишинев, 1972, № 4, с. 74—76.
8. Игнатов В. В., Панасенко В. И., Пиденко А. П. Кратковременное воздействие мощного электромагнитного поля СВЧ-диапазона на некоторые микроорганизмы.— В кн.: Доклады на Всесоюзной конференции по электрической обработке материалов. Кишинев, 1972, с. 7—8.
9. Кольман-Иванов Э. Э., Белоусов В. А., Борзунов Е. Е. Таблеточные машины в медицинской промышленности.— М.: Медицина, 1975, 180 с.
10. Лыков А. В. Тепломассообмен.— М.: Энергия, 1978.— 480 с.
11. Лыков А. В., Васильева Т. В. Исследование тепло- и массообмена при испарении жидкости из капиллярно-пористого тела.— Инженерно-физич. журн., 1968, № 3, с. 122—127.
12. Максимова Г. А. Основные закономерности переноса тепла и влаги при нагреве в электрическом поле высокой частоты.— В кн.: Советская биофизика в сельском хозяйстве, 1955, с. 51—54.

13. *Мудрецова-Висс К. А., Ендрыка Т.* Микроорганизмы — основные возбудители порчи плодово-ягодных соков.— Сборник научных трудов. Владивосток, 1978, вып. 2, с. 26—29.
14. *Некрутман С. В.* Аппараты СВЧ в общественном питании.— М., Экономика, 1973.— 118 с.
15. *Остапенков А. М.* Расчет технологических режимов СВЧ-стерилизации и пастеризации жидких пищевых продуктов и питательных сред.— Пищевая технол., 1979, № 1, с. 104—108.
16. *Остапенков А. М., Матисон В. А., Буканова В. И.* Технологические режимы СВЧ-стерилизации мелассных растворов.— М., ЦНИИТЭИПищепром, 1977, 43 с.
17. *Остапенков А. М., Матисон В. А., Буканова В. И.* Современные методы стерилизации, применяемые в дрожжевом производстве в СССР и за рубежом.— М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1976.— 33 с.
18. *Панасенко В. И., Игнатьев В. В.* Вопросы высоко-, ультравысоко- и сверхвысокочастотной электротерапии.— В кн.: Труды ЦНИИ курортологии и физиотерапии, 1970, вып. 10, с. 10—14.
19. *Пономарев В. Д.* Экстрагирование лекарственного сырья.— М.: Медицина, 1976, с. 125.
20. *Попадич И. А., Тубиев Ю. К., Куликова Л. С.* Активация ферментных препаратов в электромагнитном поле сверхвысокой частоты. Изв. вузов.— Пищевая технология, 1978, № 2, с. 112—114.
21. *Ризаев П. У., Юсупов М. М., Рахман-Заде Я. Г.* Интенсификация массообмена при извлечении веществ в электромагнитном поле.— В кн.: Кр. докл. совещ. по массообмену в системе твердых тело — жидкость. Ташкент, 1971, с. 96.
22. *Рогов И. А., Горбатов А. В.* Физические методы обработки пищевых продуктов.— М.: Пищевая промышленность, 1974, с. 404.
23. *Рогов И. А., Некрутман С. В.* Сверхчастотный и инфракрасный нагрев пищевых продуктов.— М.: Пищевая промышленность, 1976.— 212 с.
24. *Федоров Н. Д.* Электронные приборы СВЧ и квантовые приборы.— М.: Атомиздат, 1979.— 286 с.
25. *Decareau R. V., Prifti J. K., Toumy J. M., Westcott D. E.* Reconstitution Microwave systems permit rapid reconstitution without loss in quality.— Food Technol., 1976, v. 30, N 12, p. 36—38.
26. *Paperboard tray for microwave ovens also with stande conventional oven temperatures.*— Food Process., 1977, v. 38, 4 p. 89.
27. *Roberts Robert L.* Effect of microwave treatment of pre-soaked padd, brown and white rice.— J. Food Sci., 1977, v. 42, p. 3.
28. *Shorples I.* Electronic in Food processing.— Brit. Food. Ind, 1971, v. 73, p. 48—49.

## Глава V

### Электрическая обработка лекарственного сырья

#### Электроплазмолиз

Электроплазмолиз чаще всего используется для получения соков из различного растительного сырья при прессовом способе извлечения.

Растительные ткани, особенно живые, ввиду наличия в них ионов, коллоидно-белковых веществ, способных электрически заряжаться, весьма быстро реагируют на внешнее воздействие, в том числе и на электрический ток. При таком способе обработки сырья сокоотделение во многом лимитируется способностью протоплазменной оболочки сопротивляться внешнему воздействию.

Изыскание факторов, влияющих на увеличение проницаемости клеточных мембран при работе с растительным сырьем, — основная технологическая задача при работе со свежим растительным материалом. Для этого в фармации применяется ряд способов: воздействие повышенной температуры, обработка сырья спиртом высоких концентраций, растворами электролитов, прессованием, высушиванием и др. Каждый из этих способов, имея отдельные положительные свойства, не позволяет добиться хороших количественных и качественных показателей, так как все они продолжительны и, кроме прессования, исключают возможность получать нативные извлечения.

В нашей стране используется несколько способов электрообработки сочного и малосочного свежего растительного и животного сырья: ягод, плодов, корнеплодов, овощей, различных органов животных с целью интенсивного выделения соков (внутриклеточного содержимого) в нативном виде. Это электрообработка грубоизмельченного сырья (мезги) переменным электрическим током низкой и высокой частоты, переменным током с низким значением градиентов потенциала: электрическими импульсами [20]. Так как соки свежих растений входят в номенклатуру лекарственного сырья, имеет смысл рассмотреть эти методы с целью внедрения их в аптечное и химико-фарма-

цветическое производство. При применении указанных способов интенсификации процесса увеличивается выход сока в сравнении с обычными механическими методами: дроблением, прессованием, особенно при работе с малосочным лекарственным сырьем.

При обработке сырья электрическим током процесс разрушения протоплазмы на крупные фрагменты происходит практически мгновенно [14]. Ток, в отличие от температурного плазмоллиза, не вызывает разрушения клеточных стенок, в результате чего в полученных извлечениях пектина весьма мало. Сущность электроплазмоллиза основана на раздражающем действии тока низкой частоты на растительную ткань при ее электрообработке (22). Так как на поверхности частиц дисперсной фазы (молионов) всегда имеются электрические заряды при действии внешнего электрического поля, молионы форетически движутся внутри клетки по направлению движения тока и скапливаются у полупроницаемой оболочки протоплазмы, значительно увеличивая концентрацию ионов. Это приводит к необратимым изменениям в протоплазме, выражающимся в том, что клеточная проницаемость ее как для ионов, так и для неэлектролитов увеличивается и достигает максимума при полном разрушении всех белково-липидных мембран.

Более детальное рассмотрение процесса раскрывает биофизическую картину электроплазмоллиза [17]. Внутриклеточное содержимое растительных и животных тканей в грубом приближении представляет собой растворы высокополимеров в водной фазе.

К полимерам можно отнести мономеры аминокислот, многократно повторенные в полипептидной цепи белка, нуклеиновые кислоты, углеводы, дубильные вещества и др., которые определяют свойства живых тканей. За счет абсорбированных на поверхности ионов такие молекулы обладают дипольным моментом, значение которого зависит от разности между диэлектрическими постоянными среды и биополимера, структуры и формы внутримолекулярного взаимодействия полимера, дисперсности среды. Так как в любой живой клетке постоянно протекает процесс взаимопревращений (полимеризация — деполимеризация) и существуют неуравновешенные полярные связи — в диполях в широких пределах изменяется дипольный момент. Биполимерный диполь и его звенья в зависимости от состояния среды, температуры, свойств фи-



зико-химических связей обладают определенной подвижностью. При наложении внешнего электрического поля внутритканевые электрические диполи ориентируются в направлении напряженности поля. Таким образом, обрабатываемая ткань, изменяя в значительной степени свои электропроводные свойства, поляризуется.

Электропроводность живых тканей оценивается удельной электрической проводимостью (в Ом/м), которая представляет собой коэффициент пропорциональности между напряжением электрического поля и плотностью тока, возникшего под действием электрического поля [2].

Нативные и спирто-водные извлечения из лекарственного сырья обладают ионной и электролитической проводимостью. На величину электропроводности влияет концентрация электролитов и температуры проведения процесса.

Типичная термоэлектрическая кривая растительных тканей имеет вид, приведенный на рис. 58, кривая 1 [17].

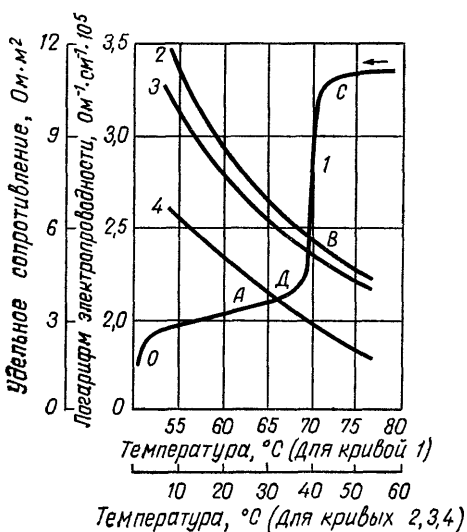


Рис. 58. Влияние температуры на электропроводность растительных тканей и удельное сопротивление извлечений из растительного сырья. Объяснение в тексте.

Точка Д показывает границу устойчивости ткани к температурному воздействию (до 65°C), после чего она интенсивно разрушается. Отрезок ОА кривой отражает эластическое полимерное состояние, ВС — вязкотекучее, АВ — переход от эластического к вязкотекучему, С — период

полной денатурации ткани при температуре свыше 70°C. Анализируя термоэлектрическую кривую, можно определить, что изменение величины электропроводности ткани связано при увеличении температуры с изменением концентрации и подвижности заряженных и дипольных частиц, значения вектора поляризации, т. е. внутритканевых и механохимическими изменениями в макромолекулах: разрывом цепочек и колец, отщеплением боковых заместителей и т. д.

С увеличением температуры уменьшается удельное электрическое сопротивление прохождению электрического тока, причем чем больше содержится в извлечениях экстрактивных веществ, сахаров (кривая 4 рис. 60 обозначает зависимость удельного электросопротивления растительного сока от температуры), тем удельное сопротивление ниже (кривые 2, 3 на рис. 60 показывают зависимость удельного электросопротивления водноспиртовых извлечений разной концентрации от температуры в интервале 0—55°C) [2]. Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  (величину, обратную удельной электропроводности) можно рассчитать по уравнению [10]:

$$\rho = \frac{1}{\delta} = Ae^{bt}, \quad (94)$$

где  $A$ ,  $b$  — эмпирические коэффициенты,  $\delta$  — удельная электропроводность,  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $t$  — температура, °К,  $e$  — основание логарифма.

Электропроводность тканей лекарственного растительного и животного сырья должна учитываться при обработке его методом электроплазмолиза. Для каждого вида сырья в зависимости от степени зрелости плодов, ягод, овощей, сочных листьев, стеблей, корневищ и сроков хранения после сбора электропроводность значительно варьирует.

На процесс электроплазмолиза влияет также диэлектрическая проницаемость среды (диэлектрическая постоянная). От ее величины во многом зависит знак заряда коллоидных частиц, которые имеют отрицательное значение при контакте со средой с высокой диэлектрической проницаемостью. У воды диэлектрическая постоянная равна 80,4; у спиртов: метилового — 33,7, этилового — 25,8, пропилового — 22,2; глицерина — 56,2; уксусной кислоты — 9,7; эфиров — 6,4—7,3; углекислоты — 1 [2]. Из сказанного следует, что по изменению значения проходя-

щего через обрабатываемое сырье электрического тока возможно судить об эффективности электроплазмолиза. При проведении процесса электроплазмолиза наряду с разрушением (дроблением) сырья изрезающими частями аппарата количество поврежденных клеток в 3—4 раза увеличивается (по сравнению с обычным измельчением). Степень разрушения клеток зависит от приложенного напряжения (градиента потенциала), времени проведения процесса, расстояния между электродами. Если к электродам приложить напряжение от сети переменного тока 220 В, то при градиенте потенциала 630—730 В/см и продолжительности воздействия 0,1—0,4 с достигается степень повреждения мягких плодовых растительных тканей равновеликая воздействию температуры 70°C. Наилучшие результаты при обработке растительного сырья достигаются при градиенте потенциала 1000—1100 В/см [20]. При этом наряду с увеличением выхода сока на 10% отмечается увеличение содержания полифенолов на 42%, азотистых веществ на 22% [20, 22].

Каждый вид растительного сырья по-своему реагирует на воздействие электрического тока. Как правило, чем сочнее сырье, тем токоустойчивость его меньше.

В полулогарифмических координатах зависимости между градиентом потенциала и временем электроплазмолиза токоустойчивость растительного сырья характеризуется прямой, аналитическое выражение которой можно определить по формуле [14]:

$$\lg \frac{\tau_{\delta}}{\tau_{\varepsilon}} = \frac{G_{\varepsilon} - G_{\delta}}{G}, \quad (95)$$

где  $\tau_{\delta}$ ,  $\tau_{\varepsilon}$  — необходимое время электроплазмолиза при данном градиенте напряжения, выбранном за эталон, с,  $G$  — константа электроплазмолиза.

Константа электроплазмолиза характеризует величину градиента потенциала при уменьшении времени процесса в 10 раз. Для яблок она составляет 650 В/см, для поджелудочной железы — 220 В/см.

Зная исходные данные, с помощью выражения (96) нетрудно рассчитать время повреждения клеточных оболочек.

Как показывают микроскопические исследования, электрический ток действует не только на клетки мякоти лекарственного сырья, но и кожицы (фруктов, ягод, покровных тканей) с нарушением их протоплазматической

проницаемости. В результате увеличивается массоперенос. Здесь электрический ток проявляет себя как фактор, ускоряющий экстракцию различных физиологически активных веществ [5].

Электроплазмолиз избирательно действует на химические группы веществ. Так, приведенный коэффициент диффузии сахара с электроплазмолизом и термоплазмолизом составил  $5,0 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/мин и  $3,6 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/мин, а у калиевых (натриевых) солей соответственно  $3,41 \times 10^{-6}$

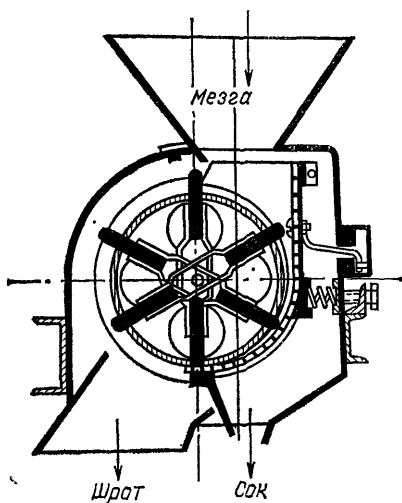


Рис 59. Электроплазмолизатор однобарабанный.

( $2,94 \times 10^{-6}$ ) м<sup>2</sup>/мин и  $5,51 \times 10^{-6}$  ( $4,12 \times 10^{-6}$ ) м<sup>2</sup>/мин, т. е. с помощью электроплазмолиза можно вести селективное извлечение различных групп биологически активных веществ [19].

Таким образом, на эффективность процесса влияют градиент напряжения, время обработки, температура проведения процесса, электрофизические свойства сырья [19]. Не оказывает влияния частота используемого электрического тока. Этот параметр следует учитывать, если повышение температуры оказывает влияние на стабильность действующих веществ: витаминов, ферментов, гликозидов, так как переменный ток даже относительно низкого значения градиентов потенциала (50—350 В/см) способствует разогреву протоплазмы и коагуляции белков, в то время как температура сока увеличивается не-

значительно. Здесь происходит электроплазмолиз. Качественные и количественные характеристики соков, полученных таким образом, совпадают с контрольными, только цвет соков из-за повышенных температур становится чуть темнее обычного. Процесс электроплазмолиза осуществляется в барабанном электроплазмолизаторе, схема которого представлена на рис. 59. Он оснащен тремя рядами подвижных лопастей и тремя боковыми перфорированными пластинами. Барабан и пластины являются электродами. Зазор между ними 15—20 мм. При подаче на

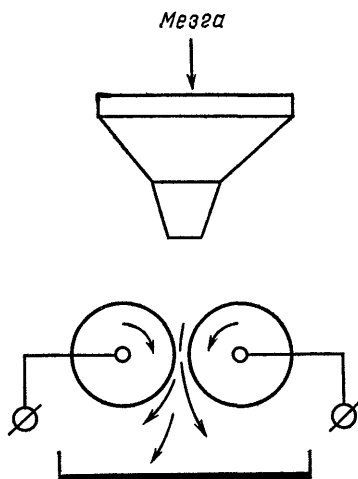


Рис. 60. Электроплазмолизатор вальцовый.

вращающийся барабан (50 об/мин) дробленного сырья и электрического тока 220 В сок самотеком удаляется, а электрическим током обрабатывается только мезга [19]. Между производительностью и габаритами плазмолизатора: диаметром барабана  $d$  (0,4 м), шириной лопасти  $b$  ( $0,08 \times 3 = 0,24$  м) и высотой лопасти барабана  $h$  (0,02 м) существует зависимость, влияющая на производительность технологической линии:

$$Q = 60dbhn \pi \gamma \varphi, \quad (96)$$

где  $n$  — частота вращения барабана, об/мин,  $\gamma$  — плотность продукта, кг/м<sup>3</sup>,  $\varphi$  — коэффициент заполнения лопасти барабана (0,32).

Наиболее прост и надежен в работе электроплазмолизатор системы Флауменбаума — Яблочкина (рис. 60).

Этот электрический аппарат состоит из двух горизонтально расположенных стальных вальцов — электродов, вращающихся навстречу друг другу. Вальцы находятся в защитной емкости, куда через бункер на вальцы подается свежее лекарственное сырье растительного или животного происхождения. Устройство работает от переменного

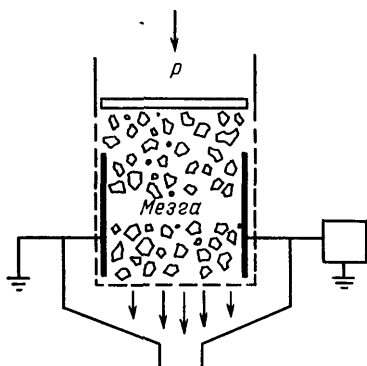


Рис 61 Электроплазмоллизатор импульсный.

тока напряжением 220 В. Из труднопрессуемого сырья выход сока увеличивается до 67—71 %, т. е. на 20—25 % более обычного.

Существуют электроплазмоллизаторы с неподвижными рабочими электродами. Это могут быть: камерные одно- или многоярусные аппараты, в которых электродами служат металлическое перфорированное днище и подвижная крышка; электроплазмоллизаторы с электродами, расположенными по образующей (рис. 61), шнековые, в которых шнек и внешний перфорированный корпус составляют электродную систему. В некоторых конструкциях на дренажные решетки пакпресса при формировании пакетов с мезгой сырья помещаются плоские электроды. Один из них заземляется. Через 10 мин после начала прессования (5—6 кг/см<sup>2</sup>) подается импульсами высоковольтное напряжение (14—15 Кв/см) в течение 1,5—2 мин и при микросекундной продолжительности импульса вновь повышают давление (до 10 кг/см<sup>2</sup>). Выход сока, например из свеклы, таким способом достигает 76—80 % [19]. При обработке сырья в электроплазмоллизаторе основной движущей силой процесса является электрическое поле, так как тепловое воздействие тока на плазму клеток невелико. При импульсном способе обработки лекар-

ственного сырья протоплазма распадается полностью, поскольку воздействие импульсов сказывается только на протоплазме, при полной сохранности клеточных оболочек.

Глубина процесса плазмолиза в большей степени зависит от градиента напряжения, в меньшей — от энергии импульса.

Электроплазмолиз отличает простота аппаратного оформления, он хорошо вписывается в поточные линии производства, экономит производственные площади и емкости, позволяет вести процесс при строго регулируемых параметрах, значительно ускоряет технологию. Продолжительность электрообработки составляет 0,07—0,1 с, при затрате 10—40 кВт/ч на тонну сочного сырья [5].

### Электродиализ

К нетрадиционным методам обработки лекарственного сырья относится электродиализ — диффузия электролитов через полупроницаемую пористую перегородку под действием электрического тока. В процессе электродиализа достигается изменение солевого состава основных частей жидкостей, содержащих биологически активные вещества.

Электродиализ относится к мембранным методам обработки сырья, при использовании которого не происходит изменения агрегатного состояния и фазового превращения системы, а вещества, входящие в обрабатываемые жидкости, особенно животного происхождения (белки, ферменты, легкоокисляемые жиры, другие термолабильные соединения), остаются в нативном состоянии. Внедрению этого метода в промышленное производство способствовало появление высокоселективных ионнообменных мембран, ассортимент которых постоянно увеличивается.

В основе электродиализа лежит метод простого явления — диализа — переноса через полупроницаемую перегородку под действием разности концентраций различных веществ, которая и является движущей силой процесса.

Скорость процесса описывается первым законом Фика. Из него следует, что переносу будут подвергаться в первую очередь вещества, молекулы и ионы которых невелики, если по обе стороны полупроницаемой перегородки

родки будет постоянно поддерживаться высокая разность концентраций мигрирующих веществ, а их коэффициент диффузии в толще мембраны будет достаточно высок. В связи с тем что в толще диализной перегородки он на несколько порядков ниже, чем в жидкости, диализ осуществляется многие часы, а порою и сутки. Таким образом, основная технологическая задача — изменение концентрации веществ в процессе диализа может быть выполнена при увеличении коэффициента диффузии, удельной площади мембран диализатора, разности концентраций. На практике изменить значение коэффициента диффузии можно путем увеличения температуры проведения процесса. В связи с тем что многие биологически активные вещества, используемые в фармации, термолабильны, диапазон изменения температур невелик. Удельную площадь мембраны обычно увеличивают, создавая пакеты из мембранных перегородок, между которыми находится диализуемое вещество. Высокую разность концентрации поддерживают путем подвода свежего растворителя к мембране со стороны удаления ненужных веществ.

Если на жидкость, содержащую заряженные ионы кислот, солей, оснований, наложить поле постоянного тока, создаваемое с помощью расположенных по обе стороны мембраны электродов, то значительно увеличивается процесс массопереноса. При этом возникает разность потенциалов, которая (если напряжение разложения — электролиза не превышено) способствует направленному перемещению ионов к электродам: катионов — к катоду, анионов — к аноду. Скорость перемещения ионов зависит от напряженности поля, химической природы иона, его размера, заряда, степени сольватации, концентрации сопутствующих ионов, вязкости среды и др. [18, 32].

В табл. 22 приведены сведения об электрофоретической подвижности некоторых ионов, наиболее часто встречающихся в лекарственном растительном сырье. [Подвижность определяется произведением числа Фарадея на скорость движения иона при заданной напряженности поля.] Наибольшая подвижность отмечается у водорода и гидроксила.

Таким образом, электродиализ отличается от диализа тем, что выводу из диализатора подвергаются вещества, способные к образованию заряженных комплексов и диссоциации [18]. Электронейтральные вещества (сахара),



Таблица 22 Подвижность анионов и катионов под действием электрического тока

Катион	Подвижность	Анион	Подвижность	Катион	Подвижность	Анион	Подвижность
H <sup>+</sup>	315,0	OH <sup>-</sup>	174,0	1/2Ca <sup>2+</sup>	50,4	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	59,1
Na <sup>+</sup>	42,6	F <sup>-</sup>	47,6	1/2Pb <sup>2+</sup>	61,0	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	35,0
K <sup>+</sup>	63,7	Cl <sup>-</sup>	66,3	1/2Fe <sup>2+</sup>	45,0	1/2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	62,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	63,6	Br <sup>-</sup>	68,2	1/3Fe <sup>3+</sup>	61,0	1/2CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	60,0
1/2Cu <sup>2+</sup>	45,3	I <sup>-</sup>	66,8	1/3Al <sup>3+</sup>	40,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62,6
1/2Mg <sup>2+</sup>	44,6						

диализируемые при обычном способе, в электродиализе не участвуют.

Так как электрическое поле определяет направление движения ионов, можно осуществить при смене полярности концентрирование веществ путем переноса ионов из камеры с меньшей концентрацией в большую. Как правило, скорость электродиализа до последнего момента постоянна (при постоянстве силы тока) и не зависит от разности концентрации веществ. Возникновение интенсивного массообменного процесса при электродиализе, большая скорость процесса позволяют использовать его для получения деминерализованной воды, очистки различных извлечений из растительного и животного сырья от балластных высокомолекулярных соединений (при получении сахарных экстрактов, сиропов, соков, сыворотки, некоторых растворов и смесей), для обеззараживания среды.

Как правило, при электродиализе используются мембраны селективного (избирательного) действия, разработанные и предназначенные для работы с конкретными растворами.

В промышленных условиях электродиализ осуществляется в многокамерных электродиализаторах, состоящих из однотипных ячеек. В каждой ячейке могут находиться от 2 до 4 рабочих камер, причем соседние камеры в таких ячейках разнотипны. По типу действия ячейки могут предназначаться для обессоливания (концентрирования) или для замещения ионов

Для ячеек первого типа характерно следующее движение ионов. Если ячейку в виде камер с перегородками

(анод — катод — анод — катод) заполнить поочередно по схеме экстракт — раствор — экстракт — раствор... и через такую систему пропустить постоянный ток, то катионы экстракта через катионитовую, а анионы через анионитовую мембрану будут перемещаться в рабочий раствор соседней камеры, откуда их удаляют при завершении процесса. В экстракте остаются необходимые вещества. При перемене полярности тока возможно ввести в экстракт требуемые соединения из рабочей жидкости. В случае если обе полупроницаемые перегородки сделаны из одного и того же материала, идет процесс замещения одних ионов другими. Нежелательные катионы или анионы выводятся в рабочую камеру из обрабатываемого раствора, а необходимые из раствора рабочей камеры вводятся, т. е. с помощью направленного электродиализа можно в строго регулируемых условиях получать необходимый состав раствора по требуемой рецептуре. Учитывая это свойство электродиализа, в будущем можно будет создавать сложные комбинации биологически активных веществ, получаемых из жидких продуктов переработки растительного или животного сырья, которые иными способами нельзя выделить в нативном виде. Таким образом, электродиализ может способствовать развитию принципиально новой технологии приготовления лекарств.

Мембраны, используемые для электродиализа, должны обладать большой проницаемостью для катионов или анионов электролитов и в то же время необходимым сопротивлением свободной диффузии, наблюдаемой при обычном диализе. Они должны иметь одинаковую пористость (причем размер пор должен лежать в пределах  $3-5 \times 10^{-9}$  м не более), селективность к данному иону  $P$ , которую возможно рассчитать по уравнению:

$$P = \frac{n_m - n_p}{1 - n_p}, \quad (97)$$

где  $n_m$ ,  $n_p$  — число переноса иона в мембране и в растворе. Число переноса иона характеризует долю электричества, перенесенного через раствор или мембрану этими ионами от общего количества электричества, прошедшего через них [18]. В идеальном случае  $P=1$ . Для современных электродиализных катионитовых мембран эта величина составляет 0,90—0,95, для анионитовых — 0,80—0,85. При значении селективности менее 0,50—0,60 такие мембраны для электродиализа непригодны. Селективность мембран

с увеличением продолжительности их работы снижается. На эффективность работы электродиализных мембран влияет значение их омического сопротивления ( $R$ ):

$$R = \frac{\sigma}{S} = \frac{l}{Sl} \quad (98)$$

где  $\sigma$  — поверхностное сопротивление мембраны ( $\sigma = RS$ ),  $\text{ом} \cdot \text{см}^2$ ,  $l$  — поверхностная электропроводность ( $l = \sigma^{-1}$ );  $S$  — площадь мембраны,  $\text{см}^2$ .

Мембраны должны обладать достаточной механической прочностью в набухшем состоянии, так как по обе ее стороны, в силу ряда технологических причин возникает перепад давлений  $\Delta P$ , создающий силу  $f$ , действующую на нее:

$$f = \Delta P \cdot S \quad (99)$$

Современные мембраны выдерживают давление более 10 МПа, при относительном удлинении на разрыв 270—64.

По структуре мембраны делятся на гомогенные, состоящие из одного химического соединения, и гетерогенные, включающие смесь нескольких соединений.

Мембраны первого типа чаще всего употребляются в химико-фармацевтическом, витаминном, ферментном производстве, пищевой промышленности. Они обладают высокой надежностью в работе, однородностью структуры, небольшим электрическим сопротивлением, малой токсичностью продуктов их распада. Ионогенные группы в таких мембранах во всем объеме распределены равномерно. Изготавливаются эти мембраны из пленкообразующих полимеров, толщиной  $10^{-7}$  м. В табл. 23 приведены свойства некоторых гомогенных ионообменных мембран, выпускаемых за рубежом.

Гетерогенные мембраны представляют механическую, мелкодисперсную смесь (6:4) ионнообменной смолы со связующим материалом, спрессованную в листы. Для увеличения прочности мембраны армируют синтетической тканью (лавсаном, капроном). В табл. 24 приведены свойства некоторых гетерогенных мембран отечественного производства.

Мембраны типа МК-140, МКК-1, МА-40, МАК-1, МАК-2 используют при работе в щелочных, нейтральных и слабокислых растворах; мембраны типа МКЛ-1, МА-41,

Таблица 23. Свойства гомогенных ионообменных мембран [21]

Фирма, тип мембраны (катионообменная — К, анионообменная — А)			Удельное сопротивле- ние, Ом/см <sup>2</sup>	Число переноса противоиона	Прочность на разрыв (а), кг/см <sup>2</sup> , сопро- тивление продав- ливанию (б), кг/см <sup>2</sup>	Толщина, мм	Изменение размеров при сма- чивании и высуши- вании, %	Размеры мембраны (см×см) или ширина рулона
AMF	C-60	К	5±2	0,80 (0,5/1,0 н КCl)	3,16 б	0,30	10—13	} 112
	C-100	К	7±2	0,90 (0,5/1,0 г КCl)	4,22 б	0,22	10—13	
	A-60	А	6±2	0,80 (0,5/1,0 н КCl)	3,16 б	0,30	12—15	
	A-100	А	8±2	0,90 (0,5/1,0 н КCl)	3,87 б	0,23	12—15	
	СК-1	К	1,4	0,85 (0,25/0,5 н NaCl)	2—2,4 а	0,23	15—23	} 112×112
	ДК-1	К	1,8	0,85 (0,25/0,5 н NaCl)	2—2,4 а	0,23	15—23	
	СА-1	А	2,1	0,92 (0,25/0,5 н NaCl)	2—2,3 а	0,23	12—18	
	ДА-1	А	3,5	0,92 (0,25/0,5 н NaCl)	2—2,23 а	0,23	12—18	
AGC	CMV	К	3	0,93 (0,5/1,0 н NaCl)	12,66 б	0,15	} <2	} 112
	CSV	К	10	0,92 (0,5/1,0 н NaCl)	12,66 б	0,30		
	AMV	А	4	0,95 (0,5/1,0 н NaCl)	10,55 б	0,15		
	ASV	А	5	0,95 (0,5/1,0 н NaCl)	10,55 б	0,15		
JC	MC-3142	К	12	0,44 (0,5/1,0 н NaCl)	14,1 б	0,20	} <3	} 102×305
	MC-3235	К	18	0,95 (0,1/0,2 н NaCl)	11,6 б	0,30		
	MC-3470	К	35	0,98 (0,1/0,2 н NaCl)	14,1 б	0,20		
	MA-3148	А	20	0,90 (0,5/1,0 н NaCl)	14,1 б	0,20		
	MA-3236	А	120	0,93 (0,5/1,0 г NaCl)	11,6 б	0,30		
	IM-127	А	12	0,96 (0,1/0,2 н NaCl)	10,2 б	0,15 <sup>б</sup>		
	MA-3475	А	11	0,99 (0,5/1,0 н NaCl)	14,1 б	0,35		
TSC	CL-2,5T	К	3	Электрофорез (0,5 г NaCl)	0,98	5,62 б	—	} 112×127
	AV-4T	А	4		0,98	10,55 б	0,18	

Таблица 24. Свойства ионогенных гетерогенных мембран [18]

Показатели	Типы катионитовых мембран				Типы анионитовых мембран				
	МК-40	МКК-1	МКЛ-1	МА-40	МА-41	МАЛ-1	МАЛ-2	МАК-1	МАК-2
Селективность	0,93	0,95	0,95	0,84	0,90	0,93	0,93	0,93	0,93
Удельное электрическое сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>	270	250	400	300	200	300	500	250	300
Прочность на разрыв при набухании МПА	12	10	11	12	10	12	11	10	10
Относительное удлинение при разрыве, %	26	15	13	15	—	16	13	17	15
Поверхность мембраны при набухании, м <sup>2</sup>	0,75	0,5	0,5	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5	0,5
Относительное удлинение при набухании, %	8	8	4	8	8	4	4	8	8

МАЛ-1, МАЛ-2 — в сильноокислой среде. В состав анионитных мембран типа МА-40, МАЛ-1, МАК-1 входит смола ЭДЭ-10П, в состав мембран типа МАЛ-2, МАК-2 — смола АМ; в состав мембраны МА-41 — смола АВ-17; в состав катионитовых мембран входит смола КУ.

Мембраны МК-40, МА-40, МКК-1, МАК-1 в настоящее время используются для электродиализной обработки извлечений из растений, что указывает на их безвредность [15].

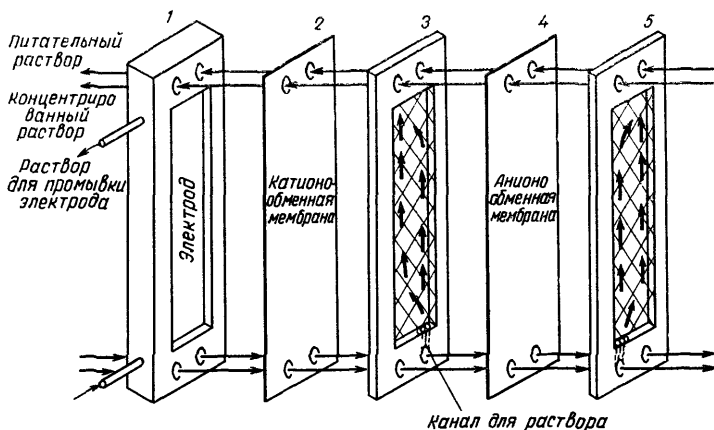


Рис. 62. Основные элементы электромембранного пакета. Объяснение в тексте.

Основой любой электродиализной установки служит электродиализатор. Если используемое в электромембранных процессах оборудование (баки, фильтры, насосы и др.) является типовым и применимо для других процессов, то электродиализатор элемент уникальный и чаще всего его конструкция разрабатывается для определенных конкретных целей. Электродиализаторы бывают вертикальные и горизонтальные, фильтр-прессного и блочно-камерного типа. На рис. 62 показан фрагмент электродиализатора. Электродиализатор состоит из двух прижимных плит, на которых располагаются электродные камеры с электродами (1). Между ними уложен электродиализный пакет, набранный из ячеек. Ячейка состоит из катионообменной мембраны (2), рамки камеры рабочего раствора с прокладкой — турбулизатором (3), анионообменной мембраны (4), на которую укладывается рамка

Таблица 25. Технические данные отечественных электродиализаторов [18]

Показатели	Тип электродиализатора	
	ЭДУ-50	ЭДУ-300
Количество пакетов	4	1
Число камер в пакете	150	300—400
Размер мембран и рамок, м	1,0×0,5	0,4×0,4
Толщина рамок камер, мм	1,2	1,0
Коэффициент полезного использования площади мембран, %	75	62,5
Напор жидкости на входе, мПа	2,0	1,5—2,0
Сила тока, А	30	30
Напряжение на электродах, В	500	380
Габариты электродиализатора, м	2,03×1,21× 1,75	1,2×0,5×0,55

камеры для обрабатываемого раствора (экстракта, сока, сыворотки) (5). Электродиализная ячейка повторяется столько раз, сколько их должно быть в пакете. Весь пакет стягивается болтами, образуя герметически закрытую систему. В теле электродных камер находятся пластины — электроды. Если нижний электрод анод, а верхний — катод, то раствор, циркулирующий через камеры с экстрактом, будет терять ионы, а циркулирующий через камеры рабочего раствора — их концентрировать. В электродной плите и мембранах (рамках) имеются отверстия (трубопроводы) для подачи обрабатываемой и рабочей жидкостей.

В современных электродиализаторах промышленного типа имеется от 100 до 400 рабочих камер. В табл. 25 приведены некоторые характеристики отечественных электродиализаторов с мембранами типа МА-40 и МК-40 (электрод — графитовый).

Электродиализатор комплектуется электрооборудованием, оборудованием гидроблока, приборами управления, контроля и измерения. На рис. 63 показана электродиализная установка промышленного типа. Обрабатываемый раствор (экстракт) из резервуара (7) насосом (6) подается в электродиализатор (3) для выделения требуемых веществ, где происходит удаление примесей — обессоли-

вание. Обессоленный продукт поступает в сборник (8). Солевой рабочий раствор, поданный насосом (9) из бака (10) в электродиализатор, обогащается солями из экстракта. Если перешедшие в рабочий раствор вещества являются ненужной примесью, то рабочий раствор частично выбрасывается, а в бак (10) поступает его остаток и чистая вода, которая разводит рабочий раствор, имеющий повышенную концентрацию, до необходимого значения концентрации. Электродный раствор из бака (1) подает-

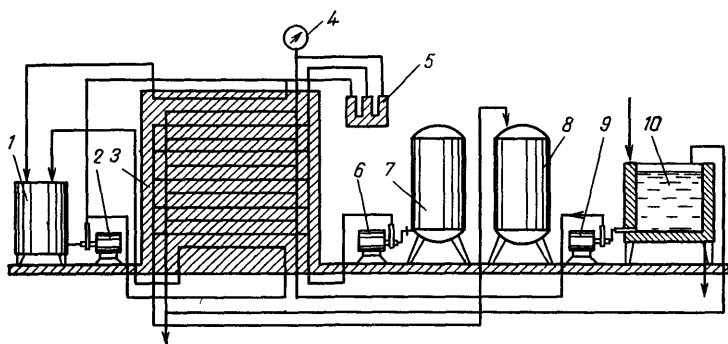


Рис 63 Схема электродиализной установки. Объяснения в тексте.

ся в электродные камеры насосом (2). Для выравнивания давления на входе и выходе, а также для определения общего напора в систему вмонтированы дифференциальный (5) и общий (4) манометры.

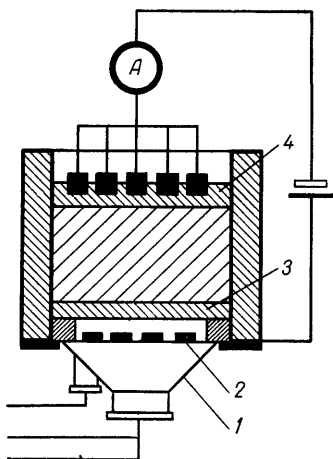
Электродиализ используют для ускорения стадии экстрагирования. Под действием электрического тока изменяется скорость массообменных процессов в системе твердое тело — жидкость. При этом ионы биологически активных веществ, представляющих собой электролиты (соли алкалоидов, кислоты, микро- и макроэлементы, сапонины, некоторые витамины и др.), в результате наведенной поляризации ускоряют свое движение внутри клеток и частиц сырья [30].

Ускорение процесса объясняется и тем, что при воздействии электрического поля на среду улучшаются условия смачивания, особенно лиофильных поверхностей, каковыми являются покровные кутикулярные клетки и ткани растительного и животного происхождения. Улучшение смачивания происходит в результате изменения



электрического потенциала поверхностей, а, как известно, поверхностное натяжение в значительной степени зависит от так называемого электрокапиллярного эффекта, т. е. от электрического потенциала. В результате ускоряется не только внутренняя, но и внешняя диффузия. Интенсификацию стадии экстрагирования с помощью электрического поля условно можно отнести к методу электродиализа, так как роль пористых перегородок — диализных камер играют стенки и оболочки клеток и тканей

Рис. 64. Схема установки для экстракции алкалоидов. Объяснение в тексте.



обрабатываемого сырья, т. е. здесь классический тип электродиализатора отсутствует. Наиболее характерный пример ускорения стадии экстрагирования сочетающего диффузию при непрерывной подаче растворителя и электродиализ алкалоидов из семян и коробочек дурмана индийского приведен в работе [6].

Экстрактор представляет гуммированный стальной цилиндр с конусовидным днищем (1) (рис. 64). В нижней части экстрактора имеется перфорированное стальное ложное дно, служащее катодом (2), на котором лежит фильтровальный материал (3). На ложное дно помещается замоченное в течение 2—3 ч в 0,5% растворе серной кислоты измельченное сырье (семена и коробочки дурмана) слоем до 10 см. Сверху на сырье укладывается стальная пластина — крышка (4), в которой вмонтированы квадратные графитовые аноды. При непрерывном проте-

**Таблица 26. Характеристика различных способов экстракции семян и коробочек дурмана индийского**

Условия экстракции	Продолжительность экстракции, часы	Содержание алкалоидов, %		Степень извлечения, %
		в сырье	в экстракте	
Контроль	25,5	1,176	0,837	71,2
Контроль	27,0	1,176	0,857	72,9
Электроэкстракция	12,5	1,176	1,066	90,7
Электроэкстракция	12,5	1,176	1,071	91,1
Электроэкстракция	12,5	1,176	1,064	90,5

кании экстрагента на электроды подается постоянный ток (сила тока 15 А, плотность на катоде 0,6 А/м<sup>2</sup>, напряжение 0,8 В/см). Получаемое извлечение отводится через нижний штуцер в приемник.

Сравнительная характеристика извлечений, полученных с помощью наложения на процесс экстракции постоянного электрического тока и без него, показывает, что при сокращении времени вдвое выход алкалоидов увеличивается на 20%. В табл. 26 приведены сведения об условиях процесса.

В извлечениях, полученных с помощью электрического тока, длительное время сохраняется стерильность.

Электродиализ используют для очистки воды от микроорганизмов. При изготовлении многих жидких лекарственных форм, различных растворов и смесей, являющихся промежуточными продуктами на отдельных стадиях переработки сырья, при изготовлении инъекционных препаратов, требуется особо чистая вода, не содержащая микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Как правило, такую воду и получают на химико-фармацевтических заводах в дистилляционных установках. Однако на пути подачи ее к месту использования или в узлах обработки (в трубопроводах на фильтрах, в колонках ионообменных смол) в процессе продолжительной их эксплуатации отмечается развитие микрофлоры, особенно в труднодоступных местах. В табл. 27 приведены данные по содержанию микроорганизмов в узлах обработки чистой дистиллированной воды на крупном производстве [13].

Как показывают результаты микробиологического анализа, наибольшее количество микроорганизмов нахо-

Таблица 27. Бактериологический анализ воды, очищенной различными методами [13]

Проба воды	Рост микроорганизмов (особ/л) на средах				
	МПА	ЭНДО	Чапе-ка	Красильникова	Суслоагар
После финишной колонки УФ-250 с ионообменными смолами (1 мес работы)	5	1	14	20	2
То же (после 7 мес работы)	150	290	27	31	41
После финишной колонки фильтродержателя УУ-4 014 200 и фильтра марки НА	2	13	0	21	58
После финишной колонки фильтродержателя марки РР 1 302 200 с фильтром «Миллитюб» (после 1 мес работы)	4	3	0	0	0
После обработки системы 5% раствором H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и установки нового фильтра «Миллипор»	0	2	0	0	0

дится в воде, прошедшей через финишную колонку и фильтр, проработавшие в течение 7 мес, причем усиленный рост отмечается на целлюлозных мембранных фильтрах.

При изготовлении ампулированных лекарственных форм такая загрязненность производственной воды микроорганизмами недопустима и требует быстрых и эффективных методов доочистки. Так как бактерии по своей величине соответствуют коллоидным частицам, то все операции, связанные с их удалением из раствора, можно производить, исходя из теории коллоидно-дисперсных систем и их устойчивости.

Все виды электрообработки жидкостей с целью их обеззараживания связаны с силовым взаимодействием поляризованных или обладающих жестким диполем бактериальных тел [8].

Само по себе электрическое поле обладает антимикробным эффектом ввиду увеличения под его воздействием проницаемости клеточных оболочек микроорганизма. В результате этого защитные функции клеток ослабева-

ют, что проявляется в усилении их чувствительности к антибиотикам, ряду катионов металлов, обладающих олигодинамическим действием [24]. Это касается в первую очередь серебра, цинка, меди, причем исходная концентрация микробных клеток уменьшается с увеличением напряженности электрического поля [13].

Однако для микробиологической очистки воды используется другое свойство клеток — способность их передвигаться (форировать) по направлению движения электрического тока и сорбироваться на фильтрующих перегородках.

Такое поведение клеток определяют полисахариды клеточной стенки кислой природы, рН среды, вид клеток.

Более детальное изучение этого явления показывает, что устойчивость и ряд свойств бактериальных клеток в первую очередь зависят от их электрического заряда [8]. Так как в состав микробного белка входят аминокислоты, клетка микроорганизма ведет себя при диссоциации определенных групп как амфотерный электролит. В таковой белковой структуре, например, карбоксильная группа образует ионы водорода, т. е. белок, приобретя кислый характер, будет двигаться к аноду, а аминогруппа, присоединяя протоны, — к катоду, так как белок приобретает щелочной характер. В нейтральной среде частицы электронейтральны, но в поле электрического тока макромолекулы клеточной стенки приобретают чаще всего отрицательный заряд. Это объяснимо тем, что изоэлектрическая точка большинства клеточных элементов находится в области  $\text{pH} < 7,0$ , а сама клетка (даже погибшая) приобретает электрофоретическую подвижность [31]. Между клеткой и средой идет постоянный обмен ионами, т. е. микроорганизмы в воде обладают свойствами обычных дисперсных систем, приобретающих под действием электрического тока поляризационные свойства полупроводника-диэлектрика.

Для удаления микроорганизмов, продуктов их жизнедеятельности, различного происхождения микровзвесей размером более 0,5 мкм рекомендуется использовать диализатор (электрофильтр) (рис. 65), разделенный катионо-(МК-40) (6) и анионообменной (МА-40) (5) мембранами на три камеры [13]. Средняя камера (4) — фильтр смешанного действия (ФСД) заполняется смесью катионообменной смолы КУ-2 в Н-форме и анионообменной смолы АВ-17 в ОН-форме (1:2,5), а в боковые (элек-

тродные) камеры (3) опускаются графитовые электроды. После прохождения воды (с содержанием микроорганизмов в количестве  $10^5$  особ./л и микрочастиц размером до 15 мкм  $3 \times 10^4$  частиц/л) через камеры описанного аппарата без подачи (2) электрического тока (контроль) и при его воздействии (1) (напряжение 200 В, плотность

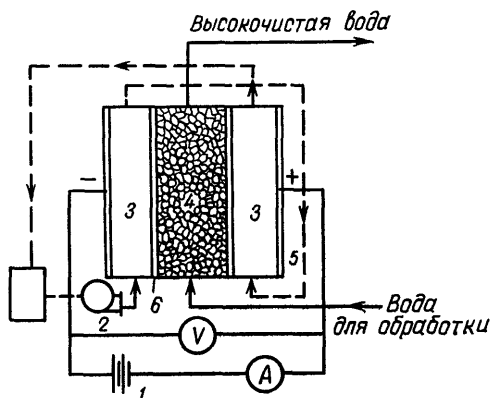


Рис 65. Схема установки для получения высокочистой воды. Объяснения в тексте.

тока  $0,88 \text{ А/дм}^2$ ) найдено, что электрофильтрация обеспечивает полное-удаление посторонних примесей, в то время как после фильтра ФСД и фирмы «Миллипор» обнаруживается значительное их количество. При производительности аппарата 230 л/ч расход электроэнергии составляет  $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$ . Регенерация и смыв осевших микроорганизмов и взвесей осуществляется снятием напряжения или сменой полярности тока [13]. Эффективность электрофильтрации показана в табл. 28.

Таблица 28 Бактериологический анализ воды, очищенной различными фильтрами

Проба	Рост микроорганизма (особ./л) на средах				
	МПА	Чепе-ка	Красиль-никова	Сусло-агар	ЭНДО
После фильтра смешанного действия	1	$10^3$	$10^3$	2	12
После фильтра «Миллипор»	0	0	23	58	13
После фильтра «Миллитюб»	4	0	0	0	103
После электрофильтра	1	0	0	0	0

Существует несколько технологических схем многокамерных диализаторов электрофоретического действия, предназначенных для очистки воды от бактерий [3, 27]. Стоимость такой очистки на 20—40% ниже, чем очистка, осуществляемая с помощью реагентов или медленной фильтрации.

Электродиализ используют для деионизации и концентрации растворов. Получение в крупномасштабном производстве извлечений из лекарственного растительного сырья (настоек, экстрактов, отваров и т. д.), растворов отдельных веществ, соков, предназначенных как непосредственно для употребления в какой-либо жидкой лекарственной форме или же идущих на дальнейшую переработку (упаривание, сушка), связано с использованием экстракторов, реакторов, накопительных емкостей, других металлических устройств и узлов. Все они, в основном, изготовлены из сталей специальных марок, обеспечивающих наименьший выход компонентов металла в жидкие извлечения.

Однако в процессе длительной переработки сырья в обрабатываемые жидкости все же переходит определенная часть железа, солей тяжелых металлов, количество которых в значительной степени увеличивается выше допустимых норм при концентрировании вытяжек до густого или сухого экстракта. Если учесть, что в зависимости от места произрастания растений они могут накапливать в больших количествах калий, натрий, кальций, другие макроэлементы, способные влиять на качество готовой продукции, а также мешающие выполнять необходимые технологические операции, то возникает задача по удалению таких примесей с помощью несложных, но интенсивных методов разделения веществ.

В настоящее время с помощью электродиализа в химико-фармацевтической, сахарной, молочной, консервной промышленности осуществляют деметаллизацию солевого состава различных жидкостей, регулируют кислотность до стандартных пределов, осуществляют деминерализацию воды, которая в 40—50 раз дешевле воды, полученной в электродистилляторах.

Наиболее эффективным для такого способа удаления посторонних ионов является одновременное применение анионитовых и катионитовых мембран, между которыми в камере вертикального типа находится перфорированная прокладка из поливинилхлорида. Прокладка-

Таблица 29 Эффективность различных типов мембран при электродиализе спирто-водных извлечений из растительного сырья

Тип мембраны	Время обработки, мин	Содержание ионов			Кислотность, г/л		рН
		калий, мкг/мл	кальций, мкг/мл	железо, мг/л	легу-чая	тигуде-мая	
Контроль	0	760	74,0	45,4	0,46	5,1	3,50
МА-40, МК-40	4	482	56,5	19,5	0,40	5,4	2,82
МК-40	4	369	48,5	32,8	0,43	5,9	2,88
МА-40, МК-40	8	298	38,0	6,4	0,30	5,3	2,76
МК-40	8	323	33,0	29,6	0,46	6,0	2,85
БП, МА-40	8	257	31,5	25,2	0,26	7,4	2,65
МА-40	8	445	44,5	37,4	0,34	7,6	2,62
МА-40, МК-40	12	196	27,5	9,6	0,20	5,6	2,80
МК-40	12	268	32,0	17,8	0,23	5,3	2,81
МА-40	12	374	40,0	36,6	0,33	5,5	2,70

сепаратор позволяет интенсифицировать массоперенос в многокамерном аппарате за счет создания турбулизации среды, а следовательно, уменьшения толщины ламинарного пограничного слоя в системе раствор — мембрана — раствор. В табл. 29 приведены сравнительные данные различных типов мембран и их работы в различных условиях [1].

Эффективность процесса может быть увеличена при использовании мембран с низким омическим сопротивлением и повышенной ионопроницаемостью, как, например, мембраны типа МК-100 и МА-100, работающих без регенерации более 60 ч в растворах, содержащих до 50 мг/л железа, даже при увеличении плотности тока. В табл. 30 показано, что с увеличением плотности тока и времени электродиализа вынос ионов из обрабатываемой жидкости увеличивается [1].

Используя метод деионизации, можно осуществлять селективное выделение чистых алкалоидов (атропина, термопсина, аконитина и др.) из суммарных экстрактов, полученных любым известным способом экстракции; биологически активных веществ биогенных стимуляторов, отдельных химико-фармацевтических препаратов

Таблица 30. Влияние плотности тока при электродиализе на вынос ионов из спирто-водного извлечения растительного происхождения (электролит 0,2% HCl, мембраны МК-40, МА-40)

Плотность тока, МА/см <sup>2</sup>	Время процесса, мин	Содержание ионов		
		железо, мг/л	калий, мкг/мл	кальций, мкг/мл
1,8	8	16,9	980	193
1,8	12	14,3	632	171
1,8	16	11,7	417	162
7,3	8	8,4	190	57
7,3	12	7,8	136	43
7,3	16	5,8	103	340
Контроль		21,0	1500	340

(амидопирин, анальгина, барбитуратов, сергозина, натрия цитрата, кальция глюконата, молочной кислоты и ее солей), проводить обессоливание различных биологических жидкостей от щелочно-земельных металлов, сульфатов, цитратов, фосфатов и др.

Наибольшее количество оснований алкалоидов выделяется на катоде при рН 1,0—2,0 [4, 9, 11]. Используя селективные свойства мембран, можно из отходов производства электродиализным методом получать ценные биологически активные вещества. При обессоливании жидкостей, например, воды, удаляются в основном двухвалентные ионы щелочно-земельных металлов (кальций, магний и др.), движущая сила которых в электрическом поле вдвое больше, чем у одновалентных. В биологических жидкостях, например, молочной сыворотке, двухвалентные катионы связаны в комплексах с белками, фосфатами, цитратами. Поэтому из таких жидкостей в первую очередь удаляются свободные одновалентные ионы: катионы в ряду калий→натрий→кальций→магний; анионы: хлориды→сульфаты→фосфаты→цитраты (табл. 31).

С помощью электродиализа можно осуществить концентрирование неорганических сильных электролитов, солей, органических кислот, кислот, оснований. Электродиализное концентрирование особенно пригодно для термолабильных веществ, если выделяемый и концен-



Т а б л и ц а 31 Деионизация биологических сывороток при электро-диализе

Ионы	Содержание ионов, %			Ионы	Содержание ионов, %		
	исходное	в обессолен-ной			исходное	в обессолен-ной	
		на 50%	на 90%			на 50%	на 90%
Калий	3,15	1,19	0,44	Сульфат	0,20	0,10	0,05
Натрий	0,68	0,34	0,06	Цитрат	2,33	1,77	0,73
Кальций	0,67	0,57	0,24	Фосфат	0,88	0,60	0,16
Магний	0,10	0,09	0,06	Хлор	0,70	0,40	—

трируемый электролит смешан с другими компонентами — электролитами и неэлектролитами [21].

### Электроразрушение эмульсий

При переработке лекарственного растительного и животного сырья, особенно на стадии экстрагирования в системе жидкость — жидкость часто образуется плохо разделяемый эмульсионный слой, от которого трудно избавиться. Нежелательное образование эмульсии наблюдается, как правило, при перемешивании, турбулентном перемещении в трубопроводах, насосах, различных узлах производственной арматуры, жидкостей, содержащих несмешивающиеся фазы, а также при их смешивании со смазывающим краны и вентили маслом, в пульсаторах, при нагревании. Нежелательное возникновение эмульсий наблюдается при смене кислотности среды. Как правило, образование стойких эмульсий сопровождается ухудшением качества продукции, усложнением технологической схемы очистными устройствами, а в связи с этим удорожанием производства, потерями сырья и растворителей.

Существует несколько способов разрушения эмульсий, среди которых наиболее часто встречаются: способ отстаивания (он продолжителен); гравитационный (используется центрифугирование), химический и адсорбционный (применяются специальные реагенты и сорбенты), мембранный (используются фильтрующие материалы). Эти способы не всегда обеспечивают нужную эффективность. Разделение эмульсий во внешнем

Электрическом поле относится к типу безреагентной обработки жидкостей от нежелательных примесей [17].

Применение для этой цели электричества экономически выгодно, так как его энергия используется непосредственно без каких-либо преобразований.

Вопросы интенсификации процесса разрушения эмульсий невозможны без изучения причин их устойчивости. Отмечено, что эмульсии устойчивы, если в состав лиофильных (состоящих из двух хорошо смачиваемых жидкостей) и гидрофильных (одна из жидкостей — вода) эмульсий, образуемых при обработке лекарственного сырья, входят поверхностно-активные вещества — эмульгаторы, которые в большой степени влияют на стабильность таких систем. Они образуют на капельке дисперсной фазы слой молекулы дифильного строения. Этот сольватный слой, согласно теории П. А. Ребиндера и Б. В. Дерягина, препятствует коагуляции частиц фазы за счет расклинивающего давления, возникающего между ними при сближении [25]. Расклинивающее давление образуется в результате существования двойного электрического слоя в диффузионном слое, концентрация заряда ионов которого постепенно убывает. Уменьшить влияние двойного электрического слоя возможно путем понижения значения дзета-потенциала (введением электролитов).

В отдельных случаях, когда двойной электрический слой не образуется, устойчивость эмульсий определяется образованием на поверхности частиц фазы кристаллической решетки мозаичной структуры (закон Панста — Фаянса). По-видимому, этим объясняется образование слизеподобных соединений в эмульсиях дихлорэтановодных извлечений лекарственных растений, которые наиболее трудно разделимы.

Немаловажным фактором образования эмульсий является электростатический потенциал, который возникает на поверхности частиц фазы при образовании эмульсии и достигает порядка 20 кВ. Однако доминирующим, по-видимому, является величина поверхностного натяжения, которая определяет стабильность системы. Коэффициент поверхностного натяжения системы масло — вода определяется как разность между поверхностным натяжением воды и масла. Как правило, значение этого коэффициента при 20°C лежит в пределах  $20-73 \times 10^4$  кгс/м. С уменьшением энергии поверх-

ностного натяжения эмульсия становится более устойчивой, с увеличением — расслаивается. На устойчивость эмульсий влияют дисперсность фазы, плотность и вязкость сред, их химический состав, способ приготовления эмульсии, температура. Более устойчивы эмульсии с высокой степенью дисперсности, так как продолжительность существования эмульсии зависит от ее концентрации  $C$  [8].

$$C = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\eta_m(3\eta_v + 2\eta_m)}{\eta_v + \eta_m} \right] \cdot \frac{1}{r(r_v - r_m)} \cdot \frac{dC}{dh}, \quad (100)$$

где  $R$  — газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — абсолютная температура, °К;  $N_0$  — число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $\eta_v$  — вязкость воды,  $\eta_m$  — вязкость масла, Па·с;  $r$  — размер частиц эмульсии, м;  $dC/dh$  — изменение концентрации эмульсии по высоте столба жидкости, %.

Как следует из выражения (100), основные пути уменьшения стабильности эмульсии заключаются в увеличении размеров частиц фазы, а следовательно, в дегидратации системы.

Механизм расслоения эмульсий во внешнем электрическом поле связан с изменением структуры двойного электрического слоя и приобретением молекулой воды строгой ориентации, так как капля превращается в диполь. В наведенном электрическом поле часть диффузионного слоя (сферы) теряется, в результате чего мицелла коллоида (эмульсии относятся к обратимым коллоидным системам) имеет заряд оставшейся ионной атмосферы, который противоположен потерянному, в результате чего частица дисперсной фазы начинает двигаться к соответствующему электроду. В этой связи эффективность процесса будет зависеть от электрофизических свойств системы: ее удельной электропроводимости, диэлектрической постоянной, напряжения пробоя [7]. Так как эмульсия представляет собой сложную многофазную систему, общая удельная электропроводимость определяется как сумма составляющих: электропроводимости мицеллы, т. е. дисперсной фазы; электропроводимости среды, электропроводимости, связанной с переносом частицами дисперсной фазы заряда.

Диэлектрическая проницаемость ввиду специфичности строения эмульсий отличается от диэлектрической проницаемости дисперсионной среды по ряду причин. Если действию электрического поля подвергается эмульсия

типа вода/масло, то диэлектрическая постоянная будет увеличиваться с увеличением содержания воды. Этому способствуют: направленная ориентация диполей молекул и воды, увеличивающаяся деформация двойного электрического слоя мицеллы, сольватация примесей на поверхности частиц фазы. Диэлектрическая постоянная эмульсии  $\epsilon$  определяется по формуле Вагнера:

$$\epsilon = \epsilon_m [2\epsilon_m + \epsilon_v - 2p_\alpha (\epsilon_m - \epsilon_v)] \cdot [2\epsilon_m + \epsilon_v - p_\alpha (\epsilon_m - \epsilon_v)]^{-1}, \quad (101)$$

где  $\epsilon_{m,v,\alpha}$  — диэлектрическая проницаемость масла, воды и эмульсии;  $p_\alpha$  — электрический момент диполей эмульсии, ф/м.

Установление электрической прочности эмульсии позволяет проводить процесс интенсификации ее разделения до уровня предельного предпробойного напряжения. Как правило, в эмульсиях с содержанием воды более 3% через 2 с электрическая прочность падает с 20 до 1,5 кВ/см, после чего падение стабилизируется. Уменьшение электрической прочности отмечается при повышении температуры процесса разделения и понижении давления. Знание этой величины позволяет при достаточно низких значениях прочности использовать повышенное напряжение без образования разрядного пробоя основной причины эмульсификации жидкостей.

В электрическом поле капли обратных эмульсий деформируются в эллипсоид вращения, ориентированный по полю, причем степень деформации увеличивается с ростом напряженности электрического поля.

Капли прямых эмульсий, в которых диэлектрическая проницаемость дисперсной фазы  $\epsilon_a$  меньше среды  $\epsilon_1$ , также деформируются в эллипсоид, но большая его ось ориентируется перпендикулярно напряженности поля ( $E > 3 \times 10^5$  В/м). Деформация обусловлена той электрической силой, которая создает давление на каплю  $\Delta P$  [8]:

$$\Delta P = 6\pi a^2 \epsilon_1 \left( \frac{\epsilon_a - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_a} \right) E^2, \quad (102)$$

где  $a$  — радиус невозмущенной капли, м.

При понижении поверхностного натяжения  $\delta$  или если оно не может уравновесить  $\Delta P$ , капля разрушается. Значение критической напряженности  $E_{кр}$  выводится из уравнения:

$$E_{кр} = A \cdot \sqrt{\frac{\delta}{\epsilon_a}}, \quad (103)$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от объемного содержания дисперсной фазы и соотношения диэлектрических проницаемостей дисперсионной среды и дисперсной фазы,  $\epsilon$  — усредненная диэлектрическая проницаемость эмульсии,  $\delta$  — поверхностное натяжение, Н/м.

Анализ электрокинетических явлений и поведение капель прямых и обратных эмульсий в электрическом поле указывают на то, что скорость капель прямых эмульсий (полиметилсилоксановой жидкости ПМС-100 в среде касторового масла) при их движении к электроду замедляется и частица останавливается у электрода в результате возникновения расклинивающего эффекта. Изменить скорость движения частицы можно путем увеличения напряженности поля, причем значение зазора между частицей и электродом уменьшается.

В наведенном электрическом поле сферическая частица воды в масле деформируется в эллипсоид вращения, большая ось которого совпадает с линией напряженности поля, а малая находится в плоскости эквипотенциальной поверхности [7]. Детальное рассмотрение поведения частицы показывает, что в первые 1—2 с, когда мицелла теряет свой диффузный слой и деформируется, частица остается практически на месте. После приобретения заряда она начинает форировать к отрицательному электроду. Получив от него заряд, она отталкивается и направляется к положительно заряженному электроду, где вновь перезаряжается, т. е. частица дисперсной фазы приобретает равномерное гармоничное колебание, скорость которой  $V_r$  определяется по формуле:

$$V_r = \frac{\pi \epsilon_m}{9 \eta_m} (1 - e)^{7/6} \cdot E_0^2 r, \quad (104)$$

где  $E_0$  — напряженность электрического поля, В/м; остальные обозначения те же, что и в формулах 101, 102.

Таким образом, скорость движения капель ( $A < 0,5 \times 10^{-3}$  м) обратных эмульсий (касторовое масло в среде ПМС-100) в приэлектродных областях возрастает и в момент контакта возникают затухающие колебания, что объяснимо электрохимическим разрядом в

капле катионов и анионов жирных кислот касторового масла.

Так, при прохождении электрического тока в жидкости возникают неоднородности напряжения (неоднородность поля зависит от формы электродов, она наибольшая у заостренных электродов), вдоль силовых линий которых концентрируется наибольшее количество частиц эмульсии, а также в связи с возникшими в жидкости циркуляционными потоками, наблюдается столкновение диполей и их коалесценция с последующим укрупнением частиц.

При движении укрупненных частиц воды под действием сил гравитации они сталкиваются с более мелкими, с которыми также сливаются.

Скорость движения капли, а в соответствии с этим и процесс коагуляции эмульсии с увеличением напряженности электрического поля возрастают, при этом пропорционально сокращается время разделения эмульсии. Процесс коагуляции начинается, как правило, при напряженности поля 0,2—0,3 кВ/см и достигает максимума при 4 кВ/см (сила тока до 0,7 мкА на каждый сантиметр длины электрода сепаратора) и расстоянии между перпендикулярно установленными электродами 30—50 мм, причем, если нижний электрод выполнен в виде латунной сетки с ячейками 1×1 мм, то через нее разделенные частицы жидкости проходят в сборник.

В тех случаях когда при экстрагировании из лекарственного сырья извлекаются соли органических и неорганических соединений или они были добавлены для ускорения явления высаливания, отмечается увеличение электропроводности эмульсий с нарастанием концентрации электролитов.

По-видимому, присутствие коагулирующих катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в значительной степени снижает величину дзета-потенциала, а следовательно, и увеличивает степень и скорость электроразделения эмульсий. Об эффективности электроразрушения эмульсий можно судить по данным, представленным в табл. 32.

**Аппаратурное оформление процесса.** В основе работы любого электросепаратора лежит принцип укрупнения частиц фазы под действием электрического поля. Слияние двух частиц одинакового размера происходит в результате возникновения силы взаимодействия, проявляющейся на расстоянии, равном диаметру частицы,

Таблица 32. Обезвоживание эмульсии в неоднородном электрическом поле (18°C) [8]

Сила тока, мА	Напряжение на электродах, кВ	Время обработки, с	Содержание воды в эмульсии, % (масс)	
			до обработки	после электрообработки
20	8	47	1	Следы
14	5	55	5	Следы
10—15	5—7	61	10	Следы
10—17	7	60	15	Следы

При наведении электрического поля расслоение эмульсии отмечается в двух зонах (рис. 66): в зоне коагуляции мелких капель (1) и в зоне коагуляции крупных капель эмульсии (2). В современных электросепараторах

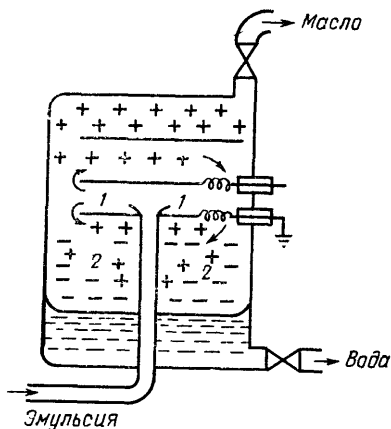


Рис. 66. Схема работы электродегидрататора. Объяснения в тексте.

процесс разделения эмульсий типа вода/масло с размером частиц 1 мкм сокращается с 38 сут до 2 ч при производительности 24 000 м<sup>3</sup>/сут.

Удобно и надежно в эксплуатации устройство, которое может быть вмонтировано в трубопровод [7]. Оно состоит из цилиндрического диэлектрика, по внутренней поверхности которого проходит три осадительных пустотелых дугообразных электрода с перфорацией. В аппарате имеется центральный электрод, который заземлен. При пропускании через устройство жидкостей, содержа-

щих суспензии твердых частиц, эмульсии, взвеси бактерий, других примесей и при подведении к электродам неоднородного электрического поля происходит коагуляция частиц дисперсной фазы за счет их поляризации и под воздействием пондеромоторных сил. Предложено универсальное очистительное устройство для разделения жидких неоднородных систем с низкой электропроводностью от коллоидных частиц, механических включений, эмульсий. Основой устройства (рис. 67) является

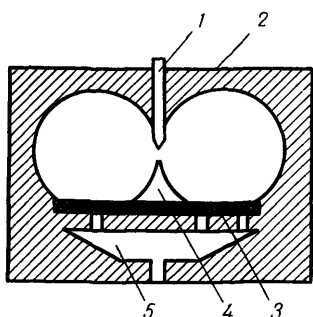


Рис. 67. Схема электростатического сепаратора. Объяснения в тексте.

электростатический сепаратор, состоящий из электродов (1, 3), корпуса — канала из диэлектрика (2), центральной проставки (4), сборника (5). Канал с электродами состоит из двух сопряженных окружностей, срезанных со стороны сопряжения. Electroды установлены перпендикулярно друг другу: один по срезу канала, второй по месту сопряжения [8]. Наличие проставки, возле которой происходит коагуляция дисперсной фазы, предотвращает диспергирование в области наибольшей напряженности поля и возможный электрический пробой. Скоагулированная дисперсная фаза поступает в наружный сборник. Если плотность вещества дисперсной фазы меньше, чем у среды, сборник располагают сверху.

Во время работы электросепаратора у частиц дисперсной фазы под действием электростатического поля возникает дипольный момент, ориентированный по силовым линиям напряженности поля. Движущиеся диполи ударяются в проставку, деформируются и коагулируют друг с другом. Аппарат может работать как на постоянном, так и на переменном токе, причем в первом случае



эффективность разделения в 2 раза выше (мощность до 500 Вт·ч) [7].

На сепарирующем свойстве неоднородного электрического поля основана работа центробежного электроочистителя (рис. 68). Устройство состоит из цилиндрического ротора-диэлектрика (1), наружная сторона которого для компенсации заряда покрыта металлоизолирующей тканью (3), плотно прижатой пружинами (2). Обкладка заземлена. Внутри ротора по окружности

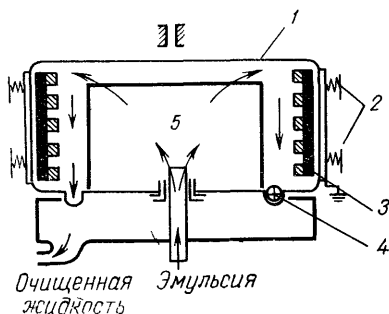


Рис. 68. Схема центробежного электроочистителя. Объяснения в тексте.

имеются прямоугольные выступы и пазы. В днище вмонтированы насадки с форсунками (4), направленные в противоположные стороны.

Жидкость для очистки под давлением подается в устройство, проходит через внутреннюю полость заливного стакана (5), самотеком переливается через верхний край и поступает в кольцевой зазор, создавая при этом гидрореактивную силу. В результате ротор начинает вращаться со скоростью 2—5 тыс. об/мин. При трении тканевой обкладки о наружную поверхность ротора-диэлектрика в нем из-за ступенчатости внутренней поверхности создается неоднородное электрическое поле. Поляризационные силы приводят к притяжению частиц взвеси стенкой ротора. Попадая в сильное поле электростатического заряда, частицы поляризуются, диффузная оболочка ввиду существования силы притягивания или отталкивания деформируется и при превышении определенного значения отрывается. Эмульсионная частица оседает на поверхности ротора. Наличие стакана (5) позволяет создать тонкий слой обрабатываемой среды, т. е. приблизить примеси к электризованной поверхности.

сти, в результате чего отделенная фаза оседает в пазах ротора [16].

С помощью описанного устройства можно осуществлять тонкую очистку неполярных диэлектрических жидкостей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акопов Р. А., Тохмахчи Н. С., Лозовик Г. Я.* и др. Повышение стабильности виноградных вин обработкой электродиализом. Винодел. и виноград. СССР, 1975, № 7, с. 16—20.
2. *Аношин И. М., Мержаниан А. А.* Физические процессы виноделия.— М., Пищевая пром-сть, 1976, 376 с.
3. *Апелъцина Е. П.* Электрохимические методы в технологии очистки природных и сточных вод. Обзор.— М., Изд. ЦИНИС Госстрой СССР, 1971, 49 с.
4. *Бабиц С. Х.* Электродиализ как метод выделения алкалоидов из растительного сырья и других объектов.— Журн. прикл. химии, 1947, т. 20, 7, с. 659—662.
5. *Бирюкова С. Н.* Определение степени повреждения виноградной мезги. Известия вузов СССР. Пищ. технол., 1971, № 2, с. 162—165.
6. *Божко Н. Г.* Экстракция скополамина из семян и коробочек дурмана индийского в электрическом поле. Хим.-фарм. журн., 1970, № 11, с. 142—144.
7. *Грановский М. Г.* Универсальная электроустановка для очистки жидкостей на судах. Л.: Судостроение, 1978.— 92 с.
8. *Грановский М. Г., Лавров И. С., Смирнов О. В.* Электрообработка жидкостей.— Л.: Химия, 1976.— 216 с.
9. *Грачев Г. Д.* Об условиях выделения атропина методом электродиализа.— В кн.: Материалы 34-й итоговой научной конференции. Алма-Ата, 1962, с. 226.
10. *Данилевский А. С., Черненко Л. А., Лебедев С. В.* и др. Определение электропроводности мезги, сула и вина.— Винодел. и виноград. СССР, 1974, № 2, с. 37—40.
11. *Доброженский С. Д.* Получение галеновых препаратов из травы термосписа общепринятыми методами и методом электродиализа.— В кн.: Лекарственные сырьевые ресурсы Иркутской области. Иркутск, 1961, вып. 3, с. 46—52.
12. *Долаберидзе Т. М., Мониава И. И., Цоцория Г. Г.* и др. Усовершенствование лабораторного метода получения цитизина.— В кн.: Материалы 1-го съезда фармацевтов Грузии. Тбилиси, 1978, с. 240—242.
13. *Интенсификация* процессов обеззараживания воды. Под общей редакцией акад. Л. А. Кульского. Киев, Наукова думка, 1978, 96 с.
14. *Казанджий М. Ю., Флауменбаум Б. Л.* Расчет параметров электроплазмолиза. Пищевая. технол., 1977, № 1, с. 162—163.
15. *Коднер М. С., Шприцман Э. М., Гаврилюк В. С.* Санитарно-химическая оценка нонитовых мембран МК-40 и МА-40 с целью применения их для электродиализной обработки соков.— В кн.: Труды Всесоюзн. конф. по применению ионообменных материалов. М., 1973, с. 11—15.

16. Красиков Н. Н., Романенко В. А., Ковылов А. Е. Центробежный электроочиститель диэлектрических жидкостей в электрическом поле зарядов, наведенных трибоэлектризацией. Авт. свид. 322 205, 1971.
17. Лазарев И. З. Индикация термических изменений полимерных свойств растительной ткани по электропроводности. Труды КНИИППа, 1968, т. 5, с. 173—178.
18. Липатов Н. Н., Марьян В. А., Фетисов Е. А. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов.—М.: Пищевая пром-сть, 1976.— 168 с.
19. Рогов И. А., Горбатов А. В. Физические методы обработки пищевых продуктов.—М.: Пищевая пром-сть, 1974, 584 с.
20. Самсонова А. Н., В. Б. Ушева. Фруктовые и овощные соки. М.: Пищевая пром-сть. София, Техника, 1976.— 276 с.
21. Технологические процессы с применением мембран. Под ред. Ю. А. Мазитова, М., «Мир», 1976.— 370 с.
22. Флауменбаум Б. Л., Бирюкова С. Н. Влияние электроплазмолиза на химический состав виноградного сока.—Реф. сб. ЦНИИТЭИ-пищепром (винодельческая промышленность), 1970, вып. 2, с. 96.
23. Чхатарашвили Л. Е., Схиладзе Р. А., Бочаришвили Б. С. Применение электротехнического метода при получении фитохимических препаратов.— В кн.: Материалы 2-го Всесоюзн. съезда фармацевтов. Рига, 1974, с. 94—95.
24. Эберт Л. Я., Евтушенко А. Д. Изменение чувствительности бактерий к антибиотикам под влиянием постоянного электрического тока и продуктов электролиза среды.— Антибиотики, 1971, № 7, с. 641—644.
25. Эмульсии. Пер. с англ./Под. ред. А. А. Абрамсона.—Л.: Химия, 1972 с.
26. Эфендиев О. Ф., Чижиков В. И. Электроочистка жидкостей в пищевой промышленности.—М.: Пищевая пром-сть, 1977.— 150 с.
27. Bier M. *Electrophoresis*. New York and London, 1967, v. 2, p. 140—147.
28. Kechn Richard. Electrostatic filter for fluids.—Pat. USA Kl., 204—304, № 2925372, 1960.
29. Loeckenhoff H. Space-charge induced precipitation method.—Pat. USA Kl., 204—180, № 3129157, 14/iv, 1964.
30. Molte L. Die electrodialytische Extraction. Anwendung zur Arzneimittelanalyse und zur Isolierung von Alkaloiden aus pflanzlichen Drogen.— J. Pharm. Belg., 1957, vol. 39, p. 3—38.
31. Schott H., Young C. V. Electrocinetic studies of bacteria. 1. Effect of nature, ionic strength and pH of buffer solutions on electrophoretic mobility of *Streptococcus faecalis* and *Escherichia coli*.— J. Pharm. Sci., 1972, vol. 62, N 2, p. 182—187.
32. Souza S. V. D., Lund D. B., Amundson C. H. Demine realization of untreated cottage cheese whey by electro dialysis.— J. of Food Sci., 1973, vol. 38, N 3, p. 519.