

РЕГЕНЕРАЦИЯ ДЕСУБЛИМАТОРОВ ПОТОКОМ ПАРА В ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

А.В. Жучков, Ю.Н. Кузовенко, И.Е. Шабанов

*Кафедра «Машины и аппараты химических производств»
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий», г. Воронеж; mks36@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: десублимирование термоллабильных продуктов; регенерация десублиматора; технологии фракционирования.

Аннотация: Рассмотрен процесс регенерации десублиматора потоком пара при давлении, превышающем давление тройной точки. Обсуждается возможность применения этого процесса в технологии получения биологически активных веществ и их фракционирования.

Для обеспечения надежной и безотказной работы установок сублимационного и десублимационного фракционирования предусматривается периодическая регенерация десублиматоров, то есть удаление с рабочих поверхностей слоя десублимата. Регенерацию десублимата в случае с термоллабильными продуктами необходимо проводить при температурах, лежащих в пределах 10...30 °С, что позволяет гарантировать сохранность биологически активных веществ (БАВ). В различных конструкциях эта проблема решается по-разному: механическим удалением десублимата специальными скребками [1]; термическим ударом при быстром нагревании рабочей поверхности десублиматора горячей жидкостью или паром [2, 3]; оплавлением десублимата горячей водой, заливаемой в десублиматор при его регенерации с последующим удалением жидкости [4], а также потоком пара, конденсирующимся на свободной поверхности десублимата при давлении, несколько превышающем давление тройной точки для воды 1...2 кПа. Характеристика методов достаточно подробно описана в вышеуказанных работах.

Исследования последнего из перечисленных методов регенерации выполнены в разные годы [4, 5, 8]. Его достоинствами являются высокая надежность и эффективность, относительная простота удаления расплавленного десублимата, быстротечность процесса, возможность гарантированного верхнего уровня температур, исключение локальных перегревов продукта.

Новый импульс рассматриваемая проблема получила в связи с разработкой и реализацией оригинальной технологии извлечения БАВ из лекарственного сырья, выполняемой группой сотрудников кафедры «Машины и аппараты химических производств» Воронежского государственного университета инженерных технологий [9–11]. Эта технология включает многостадийную экстракцию сырья с предварительным сублимационным обезвоживанием и отличается гораздо более

высокой степенью извлечения термолабильных экстрактов. Сублимационное обезвоживание здесь необходимо для удаления воды из сырья, препятствующей экстрагированию биологически активных веществ.

Установлено, что десублимат, накапливающийся в десублиматоре при сушке лекарственного сырья, также содержит биологически активные вещества и является ценным продуктом, который может быть использован в фармацевтической и парфюмерной промышленности. В его состав входят реструктурированные водные фракции, содержащие активные фрагменты витаминов, сложных эфиров и аминокислот, высокоактивные липофильные и гидрофильные экстракты из различных растительных и животных тканей [7].

Поскольку эти вещества являются, как правило, термолабильными, то верхний температурный предел для них ограничен 20...50 °С. Если они используются для создания лекарственных форм, то возникает дополнительная проблема обеспечения стерильности, которая решается исключением контакта с наружными средами, например, нагретым воздухом, используемым для регенерации десублиматоров в некоторых конструкциях сублимационных установок. Крайне нежелательно разбавление десублимата водой, поскольку концентрация целевого продукта при этом значительно уменьшается, что резко удорожает последующую технологию его использования.

Повышение концентрации целевого продукта в десублимате может быть достигнуто использованием фракционирования в процессе десубликации, то есть последовательной десубликацией пара в каскаде десублиматоров с различными температурами рабочих поверхностей (рис. 1).

Данная схема получила название десублимационного фракционирования.

При десублимационном фракционировании исходная паровая фаза состоит из различных паров: воды, аминокислот, эфиров, витаминов, минеральных веществ, фрагментов сложных молекулярных комплексов и т.д. Основную массу этой композиции составляет водяной пар (около 98 %). Очевидно, что состав десублимата в каждом десублиматоре будет определяться температурой рабочей поверхности, поскольку летучесть компонентов, из которых состоит пар, отличается весьма значительно.

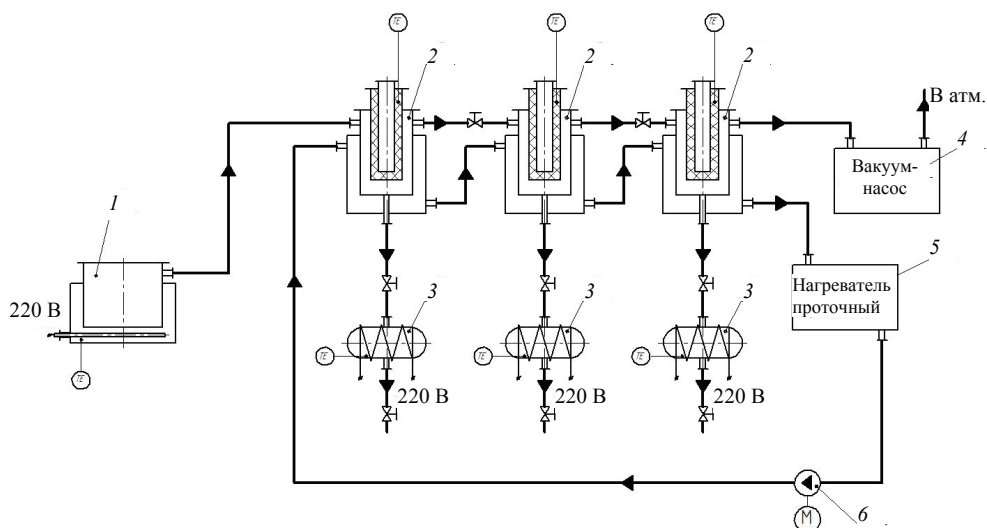


Рис.1. Схема фракционирования десублимационной установки:

- 1 – испаритель; 2 – десублиматоры; 3 – парогенераторы (сборники десублимата);
4 – вакуум-насос; 5 – водонагреватель; 6 – циркуляционный насос

Проведенные исследования показали, что лекарственные средства, созданные на этой основе в НПП «Агрофарм» и ВНИВИ патологии, фармакологии и терапии (г. Воронеж), институте криогенных технологий (г. Харьков), обладают уникальным спектром биологической активности и высокой эффективностью. Они безвредны, безопасны, характеризуются отсутствием побочного действия [8].

Установлено, что основным компонентом липофильных фракций являются липиды 93–97 %, в состав которых входят этерифицированные и неэтерифицированные жирные кислоты 20–22 %, триглицериды 24–26 %, моноглицериды 10–15 %, фосфолипиды 33–35 %, а также эфиры холестерина, стерины.

При разделении фосфолипидов тонкослойной хроматографией определены следующие классы: лизолецитин, сфингомиелин, фосфатидилинозитол, кардиолипин, фосфатидиловая кислота, фосфатидилхолин (лецитин). Последние обладают регенерирующими и эмульгирующими свойствами, улучшают транспорт жиров в организме и могут найти широкое применение в косметической и фармацевтической промышленности. Получаемые гидрофильные концентраты имеют следующий состав. Микроэлементы: медь – 580 мкг/л, цинк – 272 мкг/л, марганец – 330 мкг/л, железо – 6930 мкг/л; аминокислоты: цистеиновая кислота – 13,7 мкМ/л, аспаргиновая кислота – 64,0 мкМ/л, треонин – 230,7 мкМ/л, серин – 193,6 мкМ/л, глютаминовая кислота – 267,6 мкМ/л, пролин – 250,4 мкМ/л, цистин – 43,4 мкМ/л, глицин – 210,5 мкМ/л, аланин – 296,5 мкМ/л, валин – 197,7 мкМ/л, метионин – 45,3 мкМ/л, изолейцин – 83,7 мкМ/л, лейцин – 351,3 мкМ/л, тирозин – 46,0 мкМ/л, фенилаланин – 95,2 мкМ/л, гистидин – 149,7 мкМ/л, триптофан – 65,7 мкМ/л, лизин – 259,4 мкМ/л, аргинин – 121,2 мкМ/л, таурин – 119,2 мкМ/л, фосфозаноламин – 35,4 мкМ/л. Такой состав получаемого концентрата обеспечивает регулирование азотистого обмена и окислительно-восстановительных реакций.

Очевидно, что регенерация десублиматора потоком пара в вакууме в полной мере удовлетворяет этим дополнительным требованиям, в отличие от других способов регенерации.

Для быстрой регенерации десублиматора необходима подача большого количества пара из парогенератора 3, что предполагает большую установленную мощность нагревателя в нем (рис. 2). В то же время использование мощного нагревателя здесь нецелесообразно по двум причинам. Во-первых, на поверхности мощного нагревателя возможен локальный перегрев жидкости до недопустимо высокой температуры, во-вторых, время регенерации десублиматора не превышает 1 % от цикла десублимационного концентрирования и сублимационного фракционирования, коэффициент использования нагревателя крайне низок.

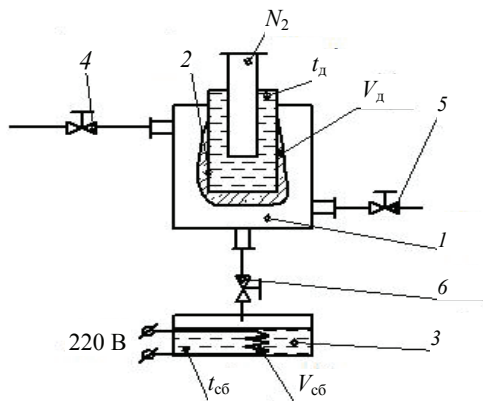


Рис. 2. Схема регенерации десублиматора потоком пара в вакууме:
1 – десублиматор; 2 – цилиндрическая поверхность; 3 – парогенератор; 4–6 – вентили

Решение проблемы обеспечения большого потока пара при относительно низкой установленной мощности нагревателя возможно путем использования специальных конструкций парогенераторов с максимально возможной аккумуляцией теплоты в них. В этом случае температура парогенератора с жидкостью перед началом процесса регенерации десублиматора должна быть равной предельно допустимой. Тогда теплота для процесса регенерации будет подводиться не только от нагревателя, но и за счет охлаждения парогенератора с водой. После завершения процесса регенерации нагреватель не отключается, а разогревает парогенератор до предельно допустимой температуры. Очевидно, что при реализации такой конструкции установленная мощность нагревателя может быть уменьшена, примерно, на два порядка.

Таким образом, разрабатываемая технология позволяет получить БАВ высокого качества, которые могут составить основу новых высокоэффективных лекарственных форм для ветеринарии и медицины.

На схеме (см. рис. 2) показана практическая реализация данного метода, который сводится к отсечению десублиматора 1 от вакуумной линии, в котором установлена цилиндрическая поверхность 2, вентилями 4, 5 и подаче пара из парогенератора 3 через вентиль 6. Пар, конденсируясь непосредственно на поверхности десублиматора, расплавляет его. Конденсат стекает вниз в парогенератор 3. После окончания регенерации десублиматора вентиль 6 закрывается, а вентили 4, 5 открываются, десублиматор вновь включается в работу.

Решающим фактором, определяющим скорость оплавления десублиматора, является интенсивность процесса теплоотдачи от пара к поверхности десублиматора. Величина коэффициента теплоотдачи в этом случае рассчитывается по формуле [5, 6]

$$\alpha = 0,943 \left[\frac{\rho g r \lambda^3}{v(t_n - t_{пл})H} \right]^{0,25} \left[\frac{r_{пл}}{r + r_{пл}} \right]^{0,25}, \quad (1)$$

где ρ – плотность конденсата, кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности конденсата, Вт/(м·К); v – кинематический коэффициент вязкости конденсата; t_n и $t_{пл}$ – температуры насыщения пара и плавления десублиматора соответственно, °С; H – высота пластины десублиматора, м; $r_{пл}$ – теплота плавления десублиматора, кДж/кг; r – теплота конденсации пара, кДж/кг.

От обычной зависимости для коэффициента теплоотдачи пара при конденсации на вертикальной пластине это решение отличается последним множителем $[r_{пл}/(r + r_{пл})]^{0,25}$, который учитывает увеличение расхода жидкости в стекающей пленке из-за плавления десублиматора.

Нетрудно убедиться, что увеличение толщины жидкой пленки приводит к уменьшению коэффициента теплоотдачи на 70–80 % по сравнению с обычной конденсацией на твердой стенке. Несмотря на такое снижение, коэффициент теплоотдачи от пара к поверхности десублиматора остается достаточно большим.

При заданном тепловом потоке от нагревателя можно получить следующее соотношение для температуры насыщения в парогенераторе с учетом решения (1):

$$t_n = t_{пл} + 1,081 q_d^{1,25} \left(\frac{vH}{\rho g r \lambda^3} \frac{r_{пл} + r}{r_{пл}} \right)^{0,25}, \quad (2)$$

где $q_d = Q/F_d$ – плотность теплового потока на поверхности десублиматора, Вт/м²; Q – тепловой поток нагревателя парогенератора, Вт; F_d – свободная поверхность десублиматора, м².

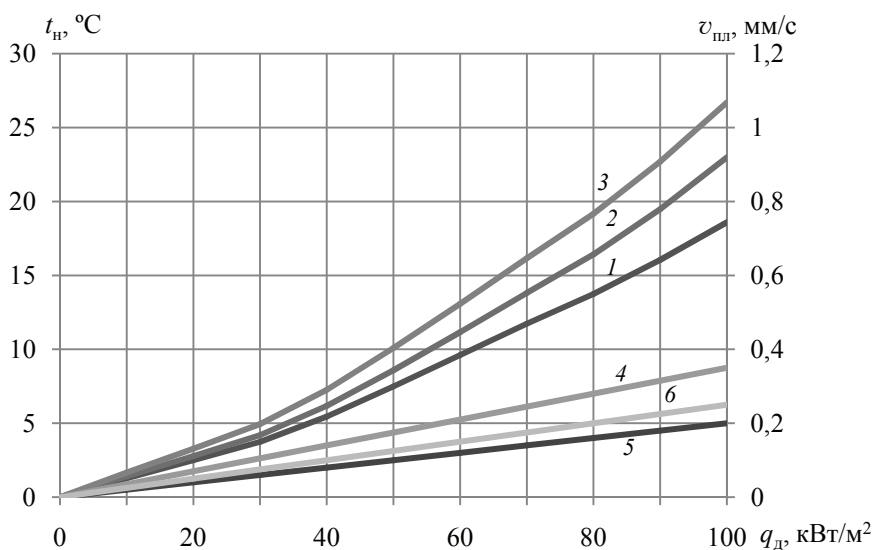


Рис. 3. Зависимость температуры насыщения и скорости плавления десублимата от плотности теплового потока:

1 – t_n ; 2 – t_{n2} ; 3 – t_{n3} ; 4 – $v_{пл}$; 5 – $v_{пл2}$; 6 – $v_{пл3}$; $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$; $r = 2477 \text{ кДж/кг}$;
 $r_{пл} = 330 \text{ кДж/кг}$; $\rho_d = 900 \text{ кг/м}^3$; $\lambda = 0,551 \text{ Вт/(м·К)}$, $H = 1 \text{ м}$;

Скорость плавления слоя десублимата равна

$$v_{пл} = \frac{q_d}{r_{пл}\rho_d}, \quad (3)$$

где ρ_d – плотность десублимата, кг/м^3 .

На рисунке 3 представлены зависимости температуры насыщения пара и скорости плавления слоя десублимата от плотности теплового потока q_d .

Как видно из графиков, температура насыщения пара не превышает $20 \text{ }^\circ\text{C}$ даже при плотности теплового потока на поверхности десубликации в 100 кВт/м^2 . При этом время плавления слоя десублимата толщиной 20 мм не более одной минуты. На практике это означает, что в составе сублимационной установки не обязательно иметь два десублиматора с их попеременной работой и регенерацией. Достаточно приостанавливать ее работу на $1\text{--}2 \text{ мин}$ без развакуумирования для регенерации десублиматора, а затем снова продолжать процесс в расчетном режиме. Это позволяет реализовать непрерывный процесс десублимационного фракционирования или значительно уменьшить размеры десублиматора при периодической сушке.

Таким образом, многостадийная десублимация пара с последующей регенерацией потоком пара в вакууме может составить основу нового направления в фармакологии – криофармакологии.

Список литературы

1. Шумский, К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения / К.П. Шумский. – М. : Машиностроение, 1974. – 575 с.

2. Гуйго, Э.И. Исследование процессов десублимации водяного пара и циклической регенерации охлаждаемых элементов десублиматора / Э.И. Гуйго, Л.С. Малков, И.В. Першин // Теплообмен. – 1980. – Т. 4, Ч. 2. – С. 50–55.
3. Васильев, В.В. Регенерация теплоотводящей поверхности в вакууме / В.В. Васильев, А.Г. Евтюгин, А.В. Жучков // Сб. научн. тр. / Моск. ин-т хим. машиностроения. – М., 1976. – С. 134–137.
4. Bureau, G. Le premier lyophilisateur continu Industriel / G. Bureau // Revue de la Conserve. – 1971. – Vol. 28, No. 9. – P. 119–121.
5. Волюнец, А.З. Регенерация десублиматора потоком пара в вакууме / А.З. Волюнец, А.В. Жучков / Теор. основы хим. технол. – 1993. – Т. 27, № 6. – С. 597–601.
6. Жучков, А.В. К расчету регенерации поверхности десублиматора водяным паром в вакууме / А.В. Жучков, А.П. Матвеев / Холодильная техника. – 1995. – № 3. – С. 31–32.
7. Востроилова, Г.А. Антиоксидантные свойства тканевых препаратов из плаценты, полученных методом криогенной сублимации / Г.А. Востроилова, И.Е. Шабанов // Свободные радикалы, антиоксиданты и здоровье животных : мат. междунар. науч.-практ. конф. / Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2004. – С. 334–336.
8. Проблемы криофармакологии / С.В. Шабунин [и др.] // Ветеринария и корма. – 2004. – № 12. – С. 37–38.
9. Криосублимационное фракционирование биологических материалов / Осецкий А.И. [и др.] // Проблемы криобиологии. – 2006. – № 12. – С. 230–239.
10. Каледин, А.С. Технология глубокой переработки растительного сырья на основе многостадийного фракционирования / А.С. Каледин, А.В. Жучков, И.Е. Шабанов // Химия и технология растительных веществ : мат. IV всерос. науч. конф. Тез. докладов / Ин-т химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИХК НЦ УрО РАН). – Сыктывкар 2006. – С. 374.
11. Интеграция высокоэффективных криогенных технологий с биологическим скринингом – современный путь создания биологически активных веществ природного происхождения / С.В. Шабунин [и др.] // Мат. III съезда биотехнологов России им. Ю.А. Овчинникова. – М., 2005. – С. 129.

Regeneration of Desublimers by Steam Flow in Fractionation Technology of Thermolabile Products

A.V. Zhuchkov, Yu.N. Kuzovenko, I.E. Shabanov

*Department "Machinery and Apparatuses of Chemical Industry",
Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh;
mks36@mail.ru*

Key words and phrases: desublimation of thermolabile products; sesublimers regeneration; fractionation technology.

Abstract: The paper studies the process of desublimer regeneration by steam flow under the pressure exceeding that of the triple point of water. Possible applications of this technology in the process of obtaining biologically active substances and their separation have been discussed.

Regenerierung der Desublimatoren von den Dampfströmen in der Technologie der Fraktionierung der thermolabilen Produkte

Zusammenfassung: Es ist das Prozess der Regenerierung des Desublimators vom Dampfstrom bei dem Druck, der den Druck des dreifältigen Punkt überschreitet, betrachtet. Es wird die Möglichkeit der Anwendung dieses Prozesses in der Technologie des Erhaltens der biologisch aktiven Stoffe und ihrer Fraktionierung besprochen.

Régénération des désublimateurs par les courants de la vapeur dans la technologie du fonctionnement des produits thermolabiles

Résumé: Est examiné le processus de la régénération des désublimateurs par les courants de la vapeur lors de la pression augmentant celle du triple point. Est discutée la possibilité de l'emploi de ce processus dans la technologie de l'obtention des substances biologiques actives et de leur fonctionnement.

Авторы: *Жучков Анатолий Витальевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств»; *Кузовенко Юрий Николаевич* – аспирант кафедры «Машины и аппараты химических производств»; *Шабанов Игорь Егорович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж.

Рецензент: *Безрядин Николай Николаевич* – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж.
