

**Остапенко Ж.І.**

аспірант, асистент

*Національний технічний
університет України
«Київський політехнічний
інститут імені Ігоря
Сікорського»*

Ostapenko Z

postgraduate student, assistant

*National technical
university of Ukraine “Igor
Sikorsky Kyiv Polytechnic
Insitution”*

УДК 66.061.3**DOI: 10.37128/2306-8744-2022-3-6**

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ В АКУСТИЧНОМУ ЕКСТРАКТОРІ

Одним з найбільш перспективних фізичних методів інтенсифікації процесів екстракції є ультразвук. Розповсюдження звукових хвиль в середовищі апарату відбувається шляхом періодичного розрідження і стиснення середовища з частотою, що відповідає частоті коливань звукової хвилі і з амплітудою розрідження, що дорівнює амплітуді стиснення. При роботі ультразвукового генератора виникають ефекти перемішування і нагрівання середовища, а також виникнення пульсації, схлопування ансамблю кавітаційних бульбашок.

Екстракція під дією ультразвуку має свої переваги. Особливості ультразвукової екстракції полягають в тому, що обладнання має можливість безперервної роботи і підходить для масового екстрагування лікарських засобів з рослин; скорочується час екстрагування; процес проходить при низькій температурі, що дуже важливо для екстрагування термолабільних фармацевтичних інгредієнтів. Звукові хвилі, які мають частоти вище, ніж 20 кГц – це механічні коливання в твердих тілах, рідинах і газах. На відміну від електромагнітних хвиль, звукові хвилі переміщуються в будь-якій матерії, вони пов'язані з циклами стиснення і розширення під час переміщення в середовищі. За допомогою ультразвуку можна знизити робочу температуру вилучення термолабільних сполук. Крім того, при ультразвуковій екстракції можна використовувати будь-який розчинник.

Ультразвукове екстрагування може бути використано для екстрагування біологічно активних речовин, таких як ефірні олії, ліпіди і дієтичні добавки з рослин.

Для розрахунку процесу екстракції біологічно активних речовин в акустичному екстракторі необхідно розробити математичну модель для встановлення коефіцієнтів дифузії та часу екстрагування.

Ключові слова: екстракція, ультразвук, акустичний екстрактор, коефіцієнт дифузії, кавітація, масоперенос, біологічно активні речовини.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ультразвук використовується в різних операціях у хімічній техніці: очищення стічних вод, сушіння, сонохімія та твердо-рідинна екстракція. [4, 5]

Було доведено, що ультразвук є дуже корисним засобом підвищення ефективності вилучення БАР з натуральних продуктів і поліпшення масообміну в рідкому середовищі [1, 3, 6-7]. Підвищена швидкість екстракції

пов'язана з явищем, яке називається акустичною кавітацією, спричиненою поширенням хвиль ультразвукового тиску, що може спричинити різке руйнування клітинної стінки рослин і клітинної мембрани, а також зменшення розміру частинок [3]. Крім того, деякі позитивні ефекти, такі як потоки циркуляції рідини та турбулентність, що утворюються в результаті кавітації, полегшують проникнення розчинників у клітинні матеріали, що призводить до значного покращення



швидкостей масообміну, що сприяє підвищенню виходу екстракції [3]. Цей ефект значно сильніший на низьких частотах (18–40 кГц) і практично незначний на 400–800 кГц [4].

Фізичні ефекти, які протікають під час ультразвукової екстракції викликають процес кавітації, що є домінуючими при роботі на низьких частотах. Через цю проблему рекомендується використання низькочастотного ультразвуку для вилучення фітохімікатів з рослин. З іншого боку, ефективність екстракції за допомогою ультразвуку залежить від здатності розчинника поглинати та передавати енергію ультразвуку. [3,4]

Більшість робіт, пов'язаних з екстрагуванням за допомогою ультразвуку, було виконано за допомогою низькочастотного ультразвукового випромінювача і ультразвукової ванни. Ультразвукові ванни використовуються ширше, оскільки пряма ультразвукова обробка може вплинути на якість інгредієнтів, що екстрагуються, і може виявитися шкідливим для термолабільних матеріалів, оскільки вони викликають інтенсивну кавітацію. [4]

Отримані результати ультразвукової екстракції мали нижчу температуру екстрагування, набагато коротший час і вищий вихід флавоноїдів, ніж звичайні методи. Максимальну кількість екстракту флавоноїдів (9,263 мг/г) (розчинник - 70% етанол, розмір частинок 0,285 мм, співвідношення розчинника і твердої речовини 40 мл/г, температура екстракції 55 °С, потужність ультразвуку 120 Вт і ультразвукова частота - частота 45 кГц) було отримано всього за 80 хв, що показало, що ультразвук можна застосовувати для підвищення ефективності екстракції та скорочення часу екстракції флавоноїдів. [3]

Ультразвукова обробка винограду протягом 5–10 хв (частота 80 кГц) покращує смак вина та його освітлення. Застосування ультразвуку під час коротких періодів мацерації було ефективним для отримання більшого виходу алкалоїдів з *Datura stramonium*. [2]

Крім сприятливого впливу ультразвуку на вихід і кінетику екстракції, він дозволяє змінювати умови експерименту, наприклад, зниження температури та тиску. Тоді якість розчиненої речовини, як у випадку екстракції білка з автоклавованих соєвих пластівців, може бути збережена. [2]

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ

Для інтенсифікації процесу екстракції БАР з рослинної сировини в умовах промислового виробництва запропонована

конструкція акустичного екстрактора [8] схема якого наведена на рис. 1.

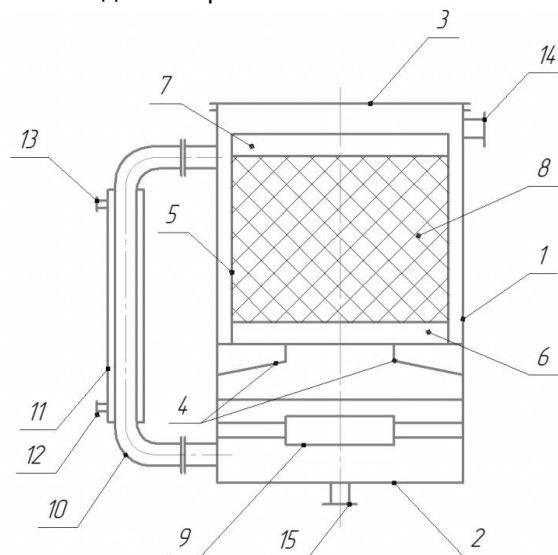


Рис. 1. Схема акустичного екстрактора:
1 – корпус, 2 – днище, 3 – кришка,
4 – опорна підставка, 5 – контейнер, 6 – верхнє кільце, 7 – нижнє кільце, 8 – сітка, 9 – генератор ультразвукових коливань, 10 – циркуляційна труба, 11 – кожух, 12 – штуцер для підводу теплоносія, 13 – штуцер для відводу теплоносія, 14 – штуцер для підводу екстрагенту, 15 – штуцер для відводу екстрагенту

В акустичному екстракторі рослинна сировина у вигляді дрібних частинок завантажена у циліндричний корпус 1, до якого кріпиться на фланцях днище 2 та кришка 3. В корпусі 1 на опорній підставці 4 встановлений контейнер 5, який виготовлено з нижнього та верхнього кілець 6 і 7 і сітки 8. В нижній частині корпусу закріплений генератор 9 ультразвукових коливань. Зовні корпусу 1 закріплена циркуляційна труба 10 з кожухом 11, в який через штуцери 12 підводиться і 13 відводиться теплоносієм. Екстрагент в корпус екстрактора підводиться через штуцер 14, а відводиться через штуцер 15.

Акустичний екстрактор працює наступним чином. Перед кожним циклом роботи акустичний екстрактор очищують від залишків сировини, промивають м'якими засобами, ополіскують водою, при необхідності пропарюють гострою парою. Контейнер 5 завантажують сировиною поза межами акустичного екстрактора та фіксують в робочому положенні. Закріплюють кришку 3 до корпусу 1 апарату. В апарат подають екстрагент через штуцер 14. Вмикають генератор 10 ультразвукових коливань і насос.

Екстрагент проходить через шар твердих частинок в контейнері 5 і надходить до циркуляційної труби 10, де охолоджується



теплоносієм, який подається в кожух 11 через штуцер 12 і виходить через штуцер 13, до робочої температури.

Введемо позначення:

$V_{ек}$ – об'єм рідини, що циркулює в одиницю часу через акустичний екстрактор. За час $\Delta\tau$ в екстракторі перебуває об'єм $V_{ек} = G_{ек} \cdot \Delta\tau$;

$C_{ек}$ – поточна концентрація БАР в екстрагенті;

K – коефіцієнт масопередачі від частинки твердої фази (сировини) до екстрагенту;

$C_{мс}$ – поточна концентрація БАР в сировині;

$V_{мс}$ – об'єм твердих частинок сировини.

Тоді маса БАР, що надходить за одиницю часу в екстрагент визначається за допомогою виразу:

$$\Delta m_{мс} = V_{ек} \cdot \frac{dC_{мс}}{d\tau} \quad (2)$$

Маса БАР, що екстрагується з рослинної сировини в одиницю часу:

$$\Delta m = K (C_{мс} - C_{мср}) \cdot F, \quad (3)$$

де F – поверхня об'єму твердих частинок.

Тоді рівняння матеріального балансу для екстрагента і твердих частинок можна записати у вигляді:

$$\Delta m_{ек} = \Delta m \quad (4)$$

$$-\Delta m_{мс} = \Delta m \quad (5)$$

або враховуючи вирази (2) - (3):

$$V_{ек} \frac{dC_{ек}}{d\tau} = K (C_{екр} - C_{ек}) \cdot F \quad (6)$$

$$-V_{мс} \frac{dC_{мс}}{d\tau} = K (C_{мср} - C_{мс}) \cdot F \quad (7)$$

В початковий момент часу ($\tau = 0$):

$$\begin{aligned} C_{мс} &= C_{мсн}, \\ C_{ек} &= C_{екн}; \end{aligned} \quad (8)$$

де $C_{мсн}$ і $C_{екн}$ – концентрація БАР в твердих частинках сировини і екстрагенті відповідно.

З точки зору явищ масопереносу механізм екстракції БАР з окремої частинки рослинної сировини складається з процесу проникнення екстрагента в проміжки між частинками і в пори сировини за рахунок капілярних сил. При цьому екстрагент розчиняє БАР на поверхні частинок, на стінках пор і в глибині частинки. [9-11]

Розчинені в екстрагенті БАР рухаються до поверхні частинки в порах, капілярах через незруйновані стінки клітин і перегородки вторинних структур. Через примежовий або дифузійний шар рідини, що оточує частинку БАР в потоці розчинника виходить на поверхню частинки і далі поступає в потік розчинника, що рухається через шар твердих частинок.

Для якісного і кількісного описання процесу переносу маси при екстракції використовують [9-11]:

1. Коефіцієнт внутрішньої дифузії $D_{вн}$, що характеризує швидкість масопереносу всередині частинки рослинної сировини.

2. Коефіцієнт вільної дифузії $D_{мд}$, що характеризує масоперенос в клітковому соку і дифузійному примежовому шарі.

3. Коефіцієнт конвективної дифузії β . Коефіцієнт масопередачі при екстрагуванні з рослинної сировини визначається формулою [9-11]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{l}{D_{вн}} + \frac{s}{D_{мд}}}, \quad (9)$$

де $D_{мд}$ – коефіцієнт молекулярної дифузії;

$D_{вн}$ – коефіцієнт масопровідності або внутрішньої дифузії;

β – коефіцієнт конвективної дифузії;

l – розмір частинок сировини;

s – товщина примежового шару.

Коефіцієнт молекулярної дифузії [11]:

$$D_{мд} = \frac{k_0 \cdot T}{6\pi\mu r}, \quad (10)$$

де k_0 – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура процесу;

r – радіус дифундуючих частинок;

μ – в'язкість рідкого середовища.

Коефіцієнт внутрішньої дифузії в порах рослинної сировини відрізняється від коефіцієнта вільної дифузії і визначається рівнянням [9-11]:

$$D_{вн} = \frac{k_0 \cdot T \cdot B}{6\pi\mu r}, \quad (11)$$

де B – поправочний коефіцієнт.

В разі відсутності значення B коефіцієнт $D_{вн}$ визначається експериментально.

Для шару твердих частинок сферичної форми об'єм і кількість частинок та їх питома поверхня визначаються за формулами [12, 13]:

$$V_{мс} = \frac{m_{мс}}{\rho_{мс}}, \quad (12)$$



$$n = \frac{6V_{m\epsilon}}{\pi d_{m\epsilon}^3}, \quad (13)$$

$$F = \frac{6m_{m\epsilon}}{\rho_{m\epsilon} \cdot d_{m\epsilon}}, \quad (14)$$

де $m_{m\epsilon}$ – маса твердих частинок, що поступають на екстракцію,

$\rho_{m\epsilon}$ – густина твердих частинок.

Еквівалентний діаметр твердої частинки при умові, що вона має форму кулі:

$$d_{екв} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot V_{m\epsilon}} = 1,24 \sqrt[3]{\frac{m_{m\epsilon}}{\rho_{m\epsilon}}}. \quad (15)$$

Поверхню нерухомого шару твердих частинок сферичної форми знаходять за формулою [12, 13]:

$$f_{ш} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_{екв}}. \quad (16)$$

Для частинок, що мають форму відмінну від сферичної площа поверхні частинок:

$$f = \psi \cdot f_{ш} \quad (17)$$

де ψ – коефіцієнт форми [12, 13].

Для визначення коефіцієнту масовіддачі β скористаємося критеріальним рівнянням, що описує масообмін при русі екстрагенту через шар твердих частинок сировини:

$$Nu_D = 2 + 0,57 \cdot (Ar_D \cdot Pr_D)^{0,25} + 0,35 \cdot (Re \cdot \sqrt{Pr_D})^{0,62} \quad (18)$$

де $Re = \frac{W \cdot d_{m\epsilon}}{v_{ек}}$ – критерій Рейнольдса;

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot d_{m\epsilon}}{D_{ек}} \quad \text{– дифузійний критерій}$$

Нусельта;

$$Ar_D = \frac{g \cdot d_{m\epsilon}^3}{v_{ек}^2} \cdot \left(\frac{\rho_n - \rho_k}{\rho_{ек}} \right) \quad \text{– критерій Архімеда;}$$

$$Pr_D = \frac{v_{ек}}{D_{ек}} \quad \text{– дифузійний критерій Прандтля;}$$

$d_{m\epsilon}$ – еквівалентний діаметр частинок сировини;

W – середня швидкість екстрагенту через шар частинок сировини,

ρ_n – густина екстрагенту в стані насичення БАР;

$\rho_{ек}$ – середня густина розчину БАР в екстрагенті в процесі екстракції;

$v_{ек}$ – середнє значення коефіцієнту кінематичної в'язкості розчину БАР в екстрагенті;

$D_{ек}$ – коефіцієнт дифузії розчину БАР в екстрагенті.

Якщо відома порозність шару твердих часточок, критерій Рейнольдса можна знайти за формулою [14]:

$$Re = \frac{W_0 \cdot d_{екв} \cdot \rho}{\mu} = \frac{W_0 \cdot 4 \cdot \epsilon \cdot \rho}{(\epsilon \cdot f \cdot \mu)} = \frac{4 \cdot W_0 \cdot \rho}{(f \cdot \mu)}, \quad (19)$$

де $W_0 = \frac{4 \cdot V_{ек}}{\pi D}$;

f – питома поверхня одиниці об'єму сировини;

ϵ – середня порозність шару сировини [9].

Для визначення тривалості процесу екстракції БАР розв'язуємо рівняння, що описує зміну концентрації БАР в твердих часточках в процесі екстракції. [13]

$$V_{m\epsilon} \frac{dC_{m\epsilon}}{d\tau} = K \cdot F \cdot (C_{m\epsilon} - C_{m\epsilon p}) \quad (20)$$

Перетворюємо рівняння (20) до виду:

$$dC_{m\epsilon} = \frac{K \cdot F}{V_{m\epsilon}} \cdot (C_{m\epsilon} - C_{m\epsilon p}) \cdot d\tau \quad (21)$$

Вводимо змінну x :

$$x = C_{m\epsilon} - C_{m\epsilon p} \quad (22)$$

Тоді рівняння (21) приймає вигляд:

$$-\frac{dx}{x} = \frac{K \cdot F}{V_{m\epsilon}} \cdot d\tau \quad (23)$$

Інтегруємо праву і ліву частини рівняння:

$$\int_{x_n}^{x_k} \ln \frac{dx}{x} = -\frac{K \cdot F}{V_{m\epsilon}} \cdot \int_0^{\tau_k} d\tau \quad (24)$$

Після інтегрування знаходимо вираз для тривалості процесу екстракції в акустичному екстракторі:

$$\tau_k = \frac{V_{m\epsilon}}{K \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{m\epsilon n} - C_{m\epsilon p}}{C_{m\epsilon k} - C_{m\epsilon p}} \quad (25)$$

ВИСНОВКИ

Розроблено математичну модель процесу екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини в акустичному екстракторі для встановлення залежності зміни концентрації біологічно активних речовин в об'ємі клітин в міжклітинному просторі і в основному об'ємі екстрагенту. На основі розв'язання математичної моделі можна встановити коефіцієнти дифузії розчину біологічно активних речовин через клітинну оболонку і коефіцієнти дифузії в міжклітинному просторі, а також встановити тривалість процесу екстракції в акустичному екстракторі.

**Список використаних джерел**

1. Циркуляційно-акустичний екстрактор: пат. 131241 Україна: МПК В01D11/02 (2006.01). № u201807271; заявл. 27.06.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1. 2 с.
2. Белобородов В. В. Основные процессы производства растительных масел / В. В. Белобородов. – Москва: Пищевая промышленность, 1966. – 478 с.
3. Пономарев В. Д. Экстракция лекарственного сырья / В. Д. Пономарев. – Москва: Медицина, 1976. – 202 с.
4. Чуешов В. И. Промышленная технология лекарств. Учебник в 2-х томах. Том 2. / В. И. Чуешов, М. Ю. Чернов, Л. М. Хохлова. – Харьков: "МТК - Книга", 2002. – 716 с.
5. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. / –М.: Химия, 1981. – 811 с.
6. Оборудование перерабатывающих производств. Растительное сырье / А. Курочкин, Г. В. Шабурова, С. В. Байкин, О. Н. Кухарев. – Москва: Издательство Юрайт, 2018. – 446 с. – (2-е изд.)
7. Karachun V., Ruzhinska L., Ostapenko Zh. Research of influence of ultrasound on the extraction process of vegetable oil // Technology audit and production reserves – 2019. – №1/3(45) – p. 33-35; doi: 10.15587/2312-8372.2019.160344

References

1. M. Iftikhar, H. Zhang, A. Iftikhar, A. Raza, N. Begum, A. Tahamina, H. Syed, M. Khan, J. Wang Study on optimization of ultrasonic assisted extraction of phenolic compounds from rye bran. *LWT - Food Science and Technology* 134 (2020) 110243. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110243>
2. Jianqing Liao, Zhouren Guo, Guicai Yu, Process intensification and kinetic studies of ultrasound-assisted extraction of flavonoids from peanut shells, *Ultrasonics Sonochemistry* 76 (2021) 105661 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105661>
3. Jorge E. Rodríguez-Chanfrau, Malvis Robaina-Mesa, Zaluá Rodríguez-Riera, Ulises Jauregui-Haza, Ultrasound-assisted extraction of coumarin from *Justicia pectoralis* Jacq, *Rev Mex Cienc Farm* 47 (1) 2016
4. M. Romdhane, C. Gourdon, Investigation in solid-liquid extraction: influence of ultrasound, *Chemical Engineering Journal* 87 (2002) pp. 11–19
5. C. Haunold, Extraction des pyrèthrine—analyse du procédé discontinu et de l'influence des ultrasons. Modélisation et mise en œuvre d'un procédé continu, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1991

Відомості про авторів

Остапенко Жанна Ігорівна аспірант, асистент Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, Україна, 21008)

Ostapenko Zhanna postgraduate student, assistant of Vinnytsia national agrarian university (st. Soniachna, 3, Vinnytsia, Ukraine, 21008)

6. Mohammad Chand Ali, Jia Chen, Haijuan Zhang, Zhan Li, Liang Zhao, Hongdeng Qiu, Effective extraction of flavonoids from *Lycium barbarum* L. fruits by deep eutectic solvents-based ultrasound-assisted extraction, *Talanta* 203 (2019) pp. 16–22

7. Sylwia Bajkacz, Jakub Adamek, Development of a method based on natural deep eutectic solvents for extraction of flavonoids from food samples, *Food Anal. Methods* 11 (5) (2018) pp. 1330–1344

MATHEMATICAL MODELING OF THE EXTRACTION PROCESS IN THE ACOUSTIC EXTRACTOR

One of the most promising physical methods of extraction processes intensification is ultrasound. Dissemination of sound waves in the device occurs by periodic rarefaction and compression of the liquid with the corresponding frequency to the frequency of sound wave oscillations and with a rarefaction amplitude equal to the compression amplitude. Effects of mixing and heating of the liquid, pulsation, collapse of cavitation bubbles is occurred during the operation of the ultrasonic generator.

Extraction under the ultrasound influence has its advantages. The equipment has the possibility of continuous operation and is suitable for mass extraction of medicinal products from plants; the extraction time is reduced; the process takes place at a low temperature, which is very important for the thermolabile pharmaceutical ingredients. Sound waves are mechanical vibrations in solids, liquids, and gases that have frequencies higher than 20 kHz. Sound waves moves in any matter, they are associated with cycles of compression and expansion during movement in the medium, in contrast with electromagnetic waves. It is possible to reduce the extraction operating temperature of thermolabile compounds using ultrasound. In addition, any solvent can be used during ultrasonic extraction.

Ultrasonic extraction can be used to extract biologically active substances such as essential oils, lipids, and dietary supplements from plants.

To calculate the process of extraction of biologically active substances in an acoustic extractor, it is necessary to develop a mathematical model for establishing diffusion coefficients and extraction time.

Key words: extraction, ultrasound, acoustic extractor, diffusion coefficient, cavitation, mass transfer, biologically active substances.