

**КОНДЕНСАЦИОННОЕ УЛАВЛИВАНИЕ
КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ
КРИОГЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

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

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий», г. Воронеж*

Рецензент д-р физ.-мат. наук, профессор Н.Н. Безрядин

Ключевые слова и фразы: вымораживающая ловушка; жидкий азот; конденсация; криосублимационное фракционирование.

Аннотация: Рассмотрен процесс конденсации пара на вертикальной поверхности, нижняя часть которой охлаждается кипящим жидким азотом, а верхняя – испарившимся газообразным азотом. Обсуждаются результаты численного и приближенного аналитического решения задачи.

Одно из перспективных направлений фармацевтической отрасли базируется на развитии технологий глубокой переработки биологического сырья на основе многостадийного фракционирования [12]. Основу таких технологий составляют промышленные комплексы для криосублимационного фракционирования биологических тканей [6] и низкотемпературной экстракции биологически активных веществ сжиженными газами [7]. Реализуемые при этом процессы являются тепломассообменными и во многом могут быть эффективно реализованы посредством конденсационного осаждения и улавливания технологических продуктов.

Использование для улавливания технологических паров устройств, работающих на принципе вымораживающих ловушек [4], использующих теплоту кипения криогенных жидкостей (преимущественно жидкого азота), зачастую является единственно оправданным. Прежде всего, вследствие недостижимости необходимых для фракционирования криогенных температур при помощи холодильного оборудования. В существующих

Жучков Анатолий Витальевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств»; Шабанов Игорь Егорович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», e-mail: mks36@mail.ru; Кузовенко Юрий Николаевич – аспирант кафедры «Машины и аппараты химических производств», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж; Каледин Александр Сергеевич – инженер, главный конструктор ООО «Партнер», г. Воронеж.

конструкциях вымораживающих ловушек для охлаждения поверхности конденсации чаще всего используется только теплота парообразования криогенной жидкости. Температура насыщения жидкого азота при атмосферном давлении равна $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температуры насыщения паров большинства летучих технологических сред лежат существенно выше: в интервале $-20\dots+50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как показывают расчеты, расход жидкого азота можно уменьшить в два раза, если для охлаждения поверхности конденсации использовать не только теплоту парообразования азота, но и теплоту его нагревания от температуры насыщения до температуры $-30\dots-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим более подробно процесс конденсации паров фракционируемых технологических жидкостей на примере работы вымораживающей ловушки [4], схема которой представлена на рис. 1.

Стенка конденсатора *1* (рис. 2) слева охлаждается жидким азотом, температура насыщения которого $t_{2н}$ при атмосферном давлении равна $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Испарившийся газообразный азот движется вверх от сечения *B* к сечению *A*. Он нагревается от температуры $t_{2н} = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры $t_{2А} = -30\dots-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет теплоты конденсации улавливаемого компонента на участке *AB*.

Справа от стенки *1* находится насыщенный пар улавливаемого компонента, который конденсируется на поверхности конденсации. При этом на участке *BC* возможно образование твердого слоя улавливаемого компонента *2*, поскольку температура кристаллизации улавливаемого компонента обычно существенно выше $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. На участке *AB* образование слоя улавливаемого компонента в твердой фазе маловероятно из-за низкого коэффициента теплоотдачи от газообразного азота.

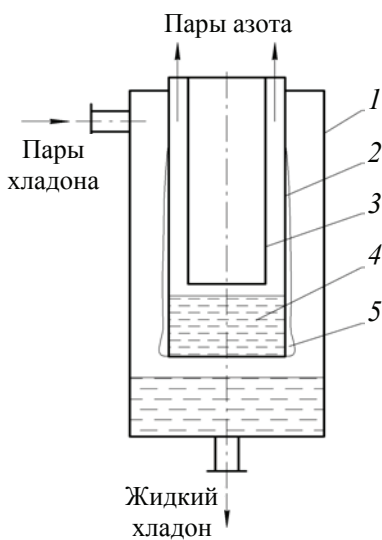


Рис. 1. Принципиальная схема азотоохлаждаемой вымораживающей ловушки: *1* – корпус; *2* – охлаждаемый стакан; *3* – вставка; *4* – жидкий азот; *5* – конденсатная пленка хладона

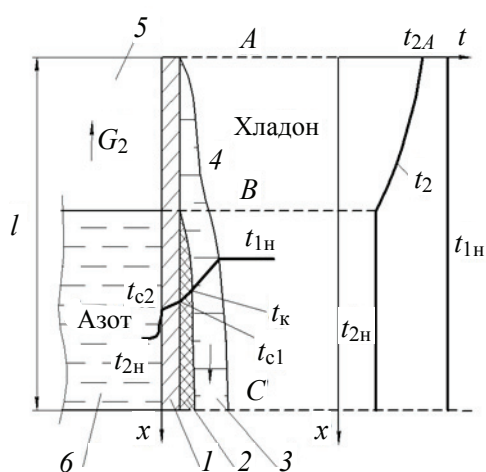


Рис. 2. Схема процесса конденсации компонента фракционируемого продукта: *1* – металлическая стенка конденсатора; *2* – слой улавливаемого компонента в твердой фазе; *3* – конденсатная пленка улавливаемого компонента; *4* – насыщенный пар улавливаемого компонента; *5* – область движения газообразного азота (участок *AB*); *6* – жидкий азот (участок *BC*)

Поток газообразного азота G_2 равен количеству испарившегося азота на участке BC и зависит от интенсивности процесса конденсации и уровня жидкого азота. Таким образом, и температура хладоносителя (газообразного азота), и температура поверхности конденсации изменяются по сложному закону, что оказывает существенное влияние на характер конденсации улавливаемого компонента.

Результаты численного моделирования процесса конденсационного улавливания рассмотрим на примере регенерации хладона-142 [1, 5], применяемого в качестве эстрагента для извлечения липофильных фракций из фармацевтического сырья биологического происхождения, которые представлены на рис. 3 и 4.

Температура газообразного азота на выходе из конденсатора (сечение A) растет по мере уменьшения уровня жидкого азота (см. рис. 3). Расход азота по мере увеличения уровня жидкого азота l_{BC} существенно увеличивается (см. рис. 4). Наиболее эффективно используется жидкий азот тогда, когда его уровень не превышает 10 % от высоты конденсатора.

Анализ результатов математического моделирования процесса конденсации хладона на пластине, охлаждаемой жидким азотом, позволил установить некоторые характерные закономерности.

1. Термическое сопротивление стенки и конденсатной пленки в верхней части AB мало по сравнению с термическим сопротивлением участка «поверхность – газообразный азот».

2. На участке BC , охлаждаемом жидким азотом, на поверхности конденсации образуется слой твердого хладона, температура поверхности которого равна температуре кристаллизации хладона (для хладона-142 $t_k = -131$ °C).

В этих условиях появляется возможность аналитического решения данной задачи.

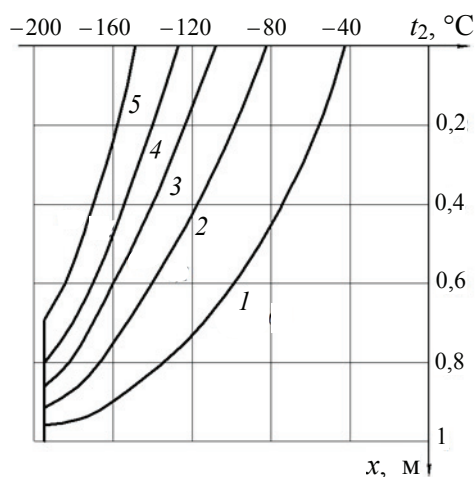


Рис. 3. Распределение температуры паров азота по высоте конденсатора для различных уровней жидкого азота l_{BC} : 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,3

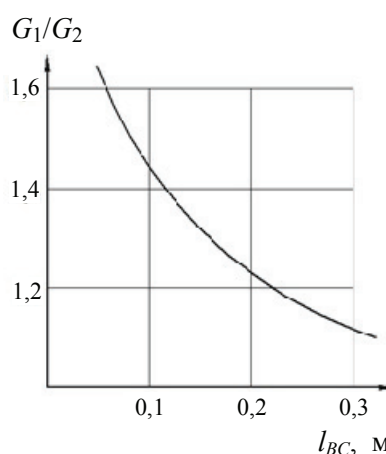


Рис. 4. Зависимость относительного расхода хладона G_1/G_2 от уровня жидкого азота в конденсаторе

Расход газообразного азота равен количеству испарившегося на участке BC жидкого азота:

$$G_2 = \frac{Q_{BC}}{r_2}, \quad (1)$$

где

$$Q_{BC} = \int_{x_B}^{x_C} \frac{(t_{1н} - t_2)b}{\frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_c}{\lambda_c} + \frac{1}{\alpha_2}} dx, \quad (2)$$

Q_{BC} – тепловой поток на участке BC , Вт/м; r_2 – теплота парообразования азота, Дж/кг; $t_{1н}$ – температура насыщения хладона, К; t_2 – температура азота, К; b – ширина поверхности конденсации, м; δ , δ_c – толщина конденсатной пленки и стенки, м; λ , λ_c – коэффициенты теплопроводности жидкого хладона и материала стенки, Вт/(м·К); α_2 – коэффициент теплоотдачи к азоту, Вт/(м²·К).

Для расчета коэффициента теплоотдачи к кипящему жидкому азоту на участке BC использовано соотношение [2]

$$\alpha_2^{(BC)} = 0,075 \left[1 + 10 \left(\frac{\rho_{2п}}{\rho_2 - \rho_{2п}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \left(\frac{\lambda_2^2}{v_2 \sigma_2 t_{2н}} \right)^{\frac{1}{3}} q^{\frac{2}{3}}, \quad (3)$$

где ρ_2 , $\rho_{2п}$ – плотность жидкого и газообразного азота, кг/м³; λ_2 – теплопроводность жидкого азота, Вт/(м·К); v_2 – кинематический коэффициент вязкости жидкого азота, м²/с; σ_2 – коэффициент поверхностного натяжения жидкого азота, Дж/м²;

$$q = \frac{Q_{BC}}{bl_{BC}}, \quad (4)$$

где l_{BC} – длина участка BC ; тепловой поток Q_{BC} на участке BC –

$$Q_{BC} = \alpha_1^{(BC)} (t_{1н} - t_2) l_{BC} b. \quad (5)$$

Тепловой поток Q_{AB} на участке AB

$$Q_{AB} = c_2 G_2 (t_{2A} - t_{2н}). \quad (6)$$

Неизвестные по постановке задачи величины $\alpha_1^{(AB)}$ и t_{2A} определяются методом последовательных приближений.

Затем рассчитывается толщина конденсатной пленки в сечении B

$$\delta_B = \frac{Q_{AB}}{r_1 \rho_1 b u_B}; \quad (7)$$

$$\overline{u_B} = \frac{g \delta_B^2}{3 \nu_1}. \quad (8)$$

Для определения коэффициента теплоотдачи на участке BC найдем толщину конденсатной пленки из уравнения теплового баланса для элемента dx

$$\frac{\lambda_1}{\delta} b \Delta t dx = r_1 d(\rho_1 \bar{u} b), \quad (9)$$

или с учетом выражения для средней скорости пленки $\bar{u}_B = \frac{g \delta_B^2}{3 \nu_1}$ –

$$\frac{\lambda}{\delta} b \Delta t dx = \frac{\nu_1 r_1 \rho_1 b}{g} \delta^2 d\delta, \quad (10)$$

где $\Delta t = t_{1н} - t_k$ – перепад температуры в конденсатной пленке.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (10) при условии $\delta(0) = \delta_B$, где координата x отсчитывается от точки B , получим

$$\delta = 4 \sqrt{\frac{4 \lambda_1 \nu \Delta t}{r_1 \rho_1 g} x + \delta_B^4}. \quad (11)$$

Локальный и средний коэффициенты на участке BC :

$$\alpha_{1,x}^{(BC)} = \frac{\lambda_1}{\delta}; \quad (12)$$

$$\alpha_1^{(BC)} = \frac{1}{l_{BC}} \int_0^{l_{BC}} \alpha_{1,x}^{(BC)} dx. \quad (13)$$

С учетом формул (11), (12) из соотношения (13) можно получить

$$\alpha_1^{(BC)} = \frac{4}{3} \left[\left[B \lambda_1 + (B \delta_B)^4 \right]^{\frac{3}{4}} - (B \delta_B)^3 \right], \quad (14)$$

где $B = \left(\frac{r_1 \rho_1 g}{4 \nu_1 \Delta t l_{BC}} \right)^{\frac{1}{3}}$ – тепловой поток на

участке BC уточняется по формуле (5), а на участке AB по формуле

$$Q_{AB} = \alpha_2^{(AB)} \bar{\Delta t}_{AB} b l_{AB}, \quad (15)$$

где $\bar{\Delta t}_{AB} = \frac{t_{2A} - t_{2н}}{\ln \frac{t_{1н} - t_{2н}}{t_{1н} - t_{2A}}}$.

По соотношению (6) уточняется температура газообразного азота t_{2A} в сечении A (на выходе).

Таким образом, на основе сравнительного анализа полученных зависимостей (рис. 5) можно заключить, что аналитическое решение может быть использовано для инженерного расчета процесса улавливания паров в оптимальных энер-

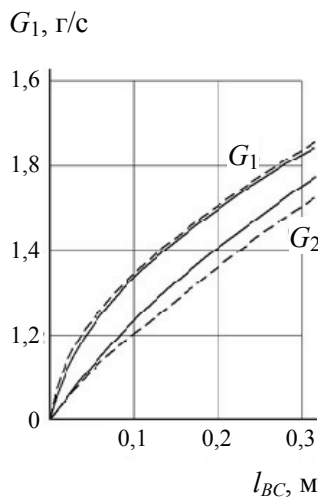


Рис. 5. Зависимость расхода хладагента G_1 и азота G_2 от уровня жидкого азота в конденсаторе:

----- – численное решение; - - - - приближенное аналитическое решение

госберегающих режимах конденсационного улавливания компонентов фармацевтического сырья.

Полученные аналитические зависимости позволяют выполнять расчет параметров процесса конденсационного улавливания различных продуктов, применяемых в технологиях экстракции липофильных и гидрофильных фракций из биологического сырья [8], а также фракционирования биологических материалов при экстракции липидов сжиженными газами [9]. Приведенный подход расчета может быть использован при проектировании различных аппаратов, применяющих конденсацию, для промышленных комплексов десублимационного фракционирования биологических материалов [10] и аппаратурного оформления технологий глубокой переработки фармацевтического сырья на основе многостадийной экстракции и криосублимационного фракционирования [11].

Список литературы

1. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М. : Наука. 1972. – 720 с.
2. Исаченко, В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – М. : Энергоиздат, 1981. – 417 с.
3. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент : справочник / под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М. : Энергоиздат, 1982. – 512 с.
4. Пат. 2303163 Российская Федерация, МПК F 04 В 37/08. Вымораживающая ловушка / Жучков А.В., Каледин А.С., Шабанов И.Е., Мальцев М.В., Соколов К.Л., Антипов В.С. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Воронеж. гос. технол. акад.». – № 20061120080/06 ; заявл. 11.04.2006 ; опубл. 20.07.2007, Бюл. № 20 (II ч.). – 3 с.
5. Расчет процесса конденсации пара хладона на поверхности, охлаждаемой жидким азотом / А.В. Жучков [и др.] // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. – 2005. – Т. 1, № 6. – С. 38–41.
6. Разработка технологических комплексов для криосублимационного фракционирования биологических тканей / А.В. Жучков [и др.] // Проблемы криобиологии. – 2005. – Т. 15, № 3. – С. 312–315.
7. Шабанов, И.Е. Интенсификация процессов низкотемпературной экстракции биологически активных веществ сжиженными газами / И.Е. Шабанов // Общество биотехнологов России им. Ю.А.Овчинникова : материалы третьего съезда, Москва, 25–27 окт. 2005 г. / под ред. Р.Г. Васьилова. – М., 2005. – С. 162–163.
8. Разработка технологии экстракции липофильных и гидрофильных фракций из биологического сырья / А.В. Жучков [и др.] // Материалы III международной конференции «Экстракция органических соединений» / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2005. – С. 183.
9. Осецкий, А.И. Фракционирование биологических материалов при экстракции липидов сжиженными газами / А.И. Осецкий, Е.А. Гордиенко, И.Е. Шабанов // Материалы III международной конференции «Экстракция органических соединений» / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2005. – С. 235.

10. Криосублимационное фракционирование биологических материалов / А.И. Осецкий [и др.] // Проблемы криобиологии. – 2006. – Т. 16, № 2. – С. 230–239.

11. Каледин, А.С. Аппаратурное оформление технологии глубокой переработки фармацевтического сырья на основе многостадийной экстракции и криосублимационного фракционирования / А.С. Каледин, И.Е. Шабанов // Материалы IV всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука – региону» / Волог. гос. техн. ун-т. – Вологда, 2006. – С. 37–39.

12. Жучков, А.В. Технология глубокой переработки растительного сырья на основе многостадийного фракционирования / А.В. Жучков, И.Е. Шабанов, А.С. Каледин // Материалы IV всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» : тез. докл. / Ин-т химии Коми науч. центра Урал. отд-ния Рос. акад. наук (ИХК НЦ УрО РАН). – Сыктывкар, 2006. – С. 374.

Condensation Capture of Components in Cryogenic Fractionation of Pharmaceutical Raw Materials

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

Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

Key words and phrases: condensation; cryogenic sublimation fractionation; freeze trap; liquid nitrogen.

Abstract: The process of condensation on a vertical surface, the bottom of which is being cooled with boiling liquid nitrogen, and the top is being cooled with vaporized nitrogen, was considered. The results of numerical and approximate analytical solutions of the problem are analyzed.

© И.Е. Шабанов, А.С. Каледин,
А.В. Жучков, Ю.Н. Кузовенко, 2012