

研究论文

用渗滤法从桑白皮中浸取桑根酮的动力学模型

陆向红¹, 计建炳¹, 任其龙², 吴平东²

(¹ 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014;

² 浙江大学材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 研究了用渗滤法从桑白皮中浸取药用成分桑根酮 C、D 的动力学, 并建立了渗滤过程中的传质模型。通过多参数拟合得到高浓度下桑根酮 C、D 在丙酮和桑白皮纤维间的浸取等温线, 以及在渗滤过程中的内扩散系数及液膜传质系数, 并关联了渗滤过程中液膜传质系数和流速的关系。结果显示, 本文所建立的传质模型较好地反映了渗滤操作中的传质过程。

关键词: 渗滤; 传质模型; 桑根酮 C; 桑根酮 D

中图分类号: TQ 018

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 03-0518-06

Dynamic model of leaching Sanggenon from Sangbaipi

LU Xianghong¹, JI Jianbing¹, REN Qilong², WU Pingdong²

(¹ College of Chemical and Material Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China;

² College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The dynamics of leaching Sanggenon from Sangbaipi was studied, and the dynamic model describing leaching process, accounting to non-linear isotherm, was developed. The equilibrium equations of Sanggenon C and D between Sangbaipi and acetone, the intrapartical diffusion coefficient and the mass transfer coefficient in liquid film were obtained. The correlations between the mass transfer coefficient in liquid film and the velocity were developed. The result that the dynamic curves calculated by the model were agreement with the experimental curves showed that the model can well express leaching process.

Key words: leaching; mass transfer model; Sanggenon C; Sanggenon D

引 言

渗滤是中草药有效成分提取过程中常用的操作方式, 特别是随着超临界萃取的发展, 其应用日益广泛。渗滤过程的广泛应用要求对渗滤过程进行合理的数学描述, 以利于渗滤过程的工程设计。但是, 由于其传质过程与植物结构有关, 而植物结构复杂多样, 活性物质在植物上的附着机理未知, 故有关植物渗滤过程的数学描述很少, 仅有的一些数学描述也集中在近几年发展起来的超临界萃取。

Sovova 等通过电子显微镜测定了 caraway 植物种子的结构, 用“broken and intact”模型描述了 caraway 种子油的超临界萃取过程^[1], 这个模型虽然较合理, 但需要和植物结构有关的参数, 而这些参数很难测定或计算。为了简化, Goto, Valle 和 Vasco 等^[2~4]应用脱附模型描述植物活性组分的萃取过程, 认为植物上的活性组分在溶剂中的溶解可以看成活性组分从植物上的解吸, 而活性组分在溶剂中的溶解平衡为活性组分在植物固体与溶剂之间的脱附平衡。在此基础上, Goto 等^[2]提出了核收

缩模型 (“shrinking-core”); Vasco 等^[3]认为萃取过程为内扩散控制过程,并用线性推动力表述内扩散传质速率,并描述了植物油的超临界萃取过程; Valle 等^[4]在 Vasco 等的基础上提出了内、外扩散同时控制的传质模型,并用 Fick 定理描述内扩散传质速度,而用线性推动力方程描述外扩散传质速度。所有的这些模型均认为溶质在植物固体和溶剂之间的平衡符合线性平衡方程式。实际上,渗滤操作的操作方式决定了渗滤溶液中溶质浓度很高,脱附平衡不符合线性方程。故本文作者在前人工作的基础上,结合渗滤操作的实际情况提出了新的传质模型,此模型认为平衡曲线符合 Langmuir 方程,同时考虑了内扩散、外扩散,并用双膜理论描述内、外扩散速率。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

桑白皮产自浙江省。桑白皮经粉碎、风干后于干燥、阴暗处保存。

丙酮为化学纯;水由 Nanopure ultrapure water system (Barmsteas USA) 制备。

高效液相色谱仪: Waters 510 高压泵; Waters 717 自动进样器; Waters 486 紫外检测器; Waters $\phi 3.9\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ ODS 高压色谱柱。渗滤操作的泵和流量控制系统: Waters 600E 系统控制器; 旋转蒸发器: ZFQ85A 型, 上海电子管十一厂; 电子天平: BA210S, Sartorius Co. (Germany)。

1.2 测定桑根酮 C、D 含量的高效液相色谱 (HPLC) 条件

流动相 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$; 流量 $0.7\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; 检测波长 280 nm ; 柱温: 308 K 。

1.3 桑根酮 C、D 在桑白皮中的含量测定

以丙酮为溶剂,用索氏抽提器从桑白皮中提取桑根酮 C、D, HPLC 法测定其含量 (q_0)。实验测得 1 g 桑白皮中含 2.429 mg 桑根酮 C, 2.955 mg 桑根酮 D。

1.4 稀溶液中桑根酮 C、D 浸取平衡常数的测定

称取 6 份 10 g (m) 桑白皮粉末于 6 个 250 cm^3 具塞三角烧瓶中,分别加入 50 cm^3 、 60 cm^3 、 70 cm^3 、 80 cm^3 、 90 cm^3 、 100 cm^3 (V) 丙酮,加盖后在恒温 (308 K) 摇床内以 $300\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右的速度振荡,当溶液浓度不再随时间变化后过滤,

滤液浓度用 HPLC 测定,同时根据物料平衡: $C_e V = m (q_0 - q_e)$,可计算与此液相浓度平衡的桑白皮中的溶质浓度 q_e 。从而得到一组实验数据 (C_e , q_e),用最小二乘法关联这组实验数据,得到稀溶液中桑根酮 C、D 的浸取等温线,桑根酮 D: $q_e = 0.2986 C_e$; 桑根酮 C: $q_e = 0.2549 C_e$ 。

1.5 分批式搅拌釜浸取桑根酮的动力学曲线的测定

量取 1000 cm^3 丙酮,加入 2000 cm^3 的三口圆底烧瓶中,在恒温水浴中加热、恒温在 308 K ,加入 100 g 桑白皮粉末,密闭状况下搅拌。定时取样,样品中各组分浓度用 HPLC 分析测定。以样品浓度对时间作图,即得搅拌釜分批式浸取桑根酮的动力学曲线。

1.6 渗滤操作

称取一定量的桑白皮粉末,干法装入 $\phi 25\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ 的玻璃柱中,以一定的流量泵入丙酮,在柱子出口处,按一定时间间隔取样,样品中各组分浓度用 HPLC 分析测定。以样品浓度对流入柱内的丙酮体积作图,得到不同条件下的渗滤流出曲线。

2 模型的建立

丙酮从桑白皮中浸取桑根酮的过程包括以下几个传质步骤: (1) 丙酮通过扩散渗入桑白皮颗粒内部; (2) 桑根酮从桑白皮固体上溶解到桑白皮颗粒内部的丙酮中; (3) 桑白皮颗粒内的桑根酮从颗粒内部向外扩散到颗粒外表面; (4) 由于流体流动阻力的存在,桑白皮颗粒外表面存在一层滞留的液膜,故扩散到桑白皮固体颗粒外表面的桑根酮通过这层液膜向液相主体扩散。

丙酮的相对分子质量为 58,桑根酮 C、D 的相对分子质量均为 780,丙酮相对于桑根酮 C、D 而言,分子要小得多,扩散速度要快得多。故可以认为步骤 (1) 是个快速过程,可以忽略。步骤 (2) 难以观察和测定,故将传质过程 (2)、(3) 合并处理,用表观内扩散系数 D_R 表示这两个过程。于是,浸取过程的传质阻力简化为两部分,即外扩散阻力和内扩散阻力。

2.1 搅拌釜分批式浸取桑根酮的动力学

为减少渗滤模型中未知模型参数的个数,利用描述搅拌釜分批式浸取桑根酮动力学的内扩散控制的传质模型方程来关联实验数据,从而得到桑白皮

颗粒内的扩散系数 D_R/R^2 。

Crank 等通过传质理论得到了内扩散控制的搅拌釜分批式浸取动力学方程为 $\theta_t = \frac{B}{1+B} +$

$6B \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-b_k^2 t}}{B^2 b_k^2 + 9B(1+B)}$, 其中: $\theta_t = 1 - KC/q_0$, $t = D_R t/R^2$, $B = \gamma/K$, b 为方程 $\tan b = 3b/(3+Bb^2)$ 的非零解^[5]。

本文通过提高搅拌速度消除外扩散得到内扩散控制的搅拌釜分批式浸取桑根酮的动力学曲线, 见图 1。利用稀溶液中桑根酮 C、D 的浸取平衡常数, 通过曲线拟合得到桑根酮 C、D 的内扩散系数为: 桑根酮 D: $D_R/R^2 = 0.0375 \text{ (min}^{-1}\text{)}$; 桑根酮 C: $D_R/R^2 = 0.0350 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

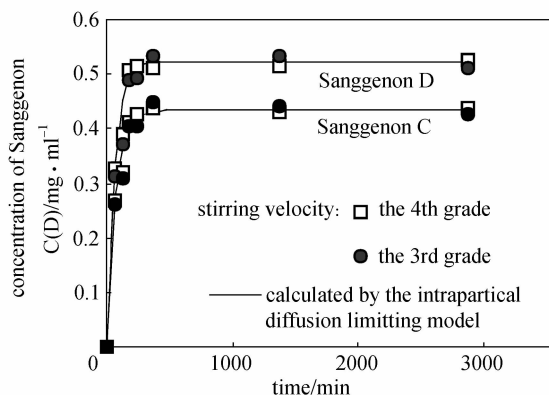


Fig. 1 Dynamic curves of leaching Sanggenon C (D) from Sangbaipi in stirring batch

2.2 渗滤操作的数学描述

2.2.1 假设 模型的推导基于以下假设:

① 床层装填均匀; ② 桑白皮颗粒在统计学上为半径为 R 的均匀球形颗粒; ③ 不考虑轴向扩散; ④ 在颗粒内部及溶液主体相均不存在浓度分布, 传质阻力集中在液固界面的两侧, 并符合线性推动力方程; ⑤ 桑根酮 C、D 及桑白皮中其他杂质的平衡关系相互独立; ⑥ 恒温操作, 无热效应。

2.2.2 模型的建立 根据以上假设, 考察其中任一组分, 其动力学过程的速率模型可由以下微分方程描述。

流动相

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -u \frac{\partial C_m}{\partial z} + 3 \frac{k_f}{R} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} (C_{m,R} - C_m) \quad (1)$$

固定相

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = -3 \frac{k_p}{R} (C_p - C_{p,R}) \quad (2)$$

式中 C_m 、 C_p 分别表示组分在流动相和固定相中

的浓度。

边界条件和初始条件

$$C_m(0, z) = 0, C_p(0, z) = \rho q_0, C_m(t, 0) = 0 \quad (3)$$

相间传递方程

$$3 \frac{k_p}{R} (C_p - C_{p,R}) = 3 \frac{k_f}{R} (C_{m,R} - C_m) \quad (4)$$

平衡关系: 以图 2 (a) 为例, 设与图中第一点对应的溶液浓度为 C_1 , 此时桑白皮上残余的溶质浓度为 q_1 , 则对桑根酮 D 有: $K \leq q_1/C_1 \leq q_0/C_1 = 2.955/26.93 = 0.1097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 此值小于由实验测得的桑根酮 D 在低浓度时的浸取平衡常数 $0.2986 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 故桑根酮 D 在整个浓度范围内的浸取等温线是优惠型的, 本文近似用 Langmuir 形式表示。相似地, 本文用 Langmuir 形式近似表示桑根酮 C 的浸取等温线。

2.2.3 模型的求解 用数值方法求解上述偏微分方程组, 综合考虑稳定性和离散精度, 采用 Lax-Wendroff^[6] 方程离散式 (1), Heun^[7] 方程离散式 (2)。在本模型的求解过程中, 网格的划分需满足以下条件: $\Delta t = \Delta z/u$ 。即采用等间距剖分, 先确定空间步长 Δz , 再根据此条件确定时间步长 Δt 。为了保证有较高的精度, 取 $\Delta z = 0.05 \text{ cm}$, 本文中程序的终止条件为, 空间上最后一格格中桑白皮颗粒内桑根酮 C 或 D 的浓度 $q < 1 \times 10^{-2}$ 。

2.2.4 模型参数的计算 本模型中涉及的参数有: 密度 ρ , 空隙率 ϵ , 平衡常数 K 、最大吸附量 Q , 传质系数 k_f/R 、 k_p/R 。

(1) 表观密度、柱子表观空隙率的确定

在本文中, 定义表观空隙率为指第一滴渗滤液流出时丙酮的加入体积与柱容积之比。由于在渗滤过程中桑白皮对丙酮的吸收, 表观空隙率比真实的空隙率要大, 并且随着操作条件 (例如流量、床层堆密度) 而变化。

表观密度可根据表观空隙率求解

$$\rho = \frac{m}{(1-\epsilon)V_t} = \frac{\rho_d}{1-\epsilon}$$

式中 m 为桑白皮的装载量, V_t 为柱子的总容积, ρ_d 为床层堆密度。

(2) 内扩散传质系数 k_p/R 的确定

根据搅拌釜分批式浸取桑根酮的动力学确定丙酮浸取桑白皮的颗粒内扩散系数 D_R/R^2 。根据 Helfferich 给出的关联式: $k_p = 5D_R/R^{[8]}$, 计算桑根酮 C、D 的 k_p/R 分别为: 0.1750 min^{-1} 、 0.1875 min^{-1} 。

(3) 外扩散传质系数 k_f/R 、平衡常数 K 、 Q

Table 1 Optimized parameters

F		$K/\text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$		$Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		$k_f \cdot R^{-1}/\text{min}^{-1}$	
ρ_d							
$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$/\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Sanggenon C	Sanggenon D	Sanggenon C	Sanggenon D	Sanggenon C	Sanggenon D
0.3663	0.10	0.063	0.065	3.503	4.320	0.0151	0.0301
0.3663	0.20	0.063	0.063	4.145	4.948	0.0298	0.0523
0.3663	0.30	0.067	0.072	4.269	4.360	0.0420	0.0835
0.3649	0.40	0.082	0.074	3.733	4.102	0.0589	0.0821
0.5032	0.10	0.069	0.072	4.030	4.164	0.0122	0.0250
0.5032	0.20	0.072	0.069	3.608	4.223	0.0321	0.0412
0.5032	0.40	0.073	0.075	3.711	4.018	0.0581	0.0981

的确定

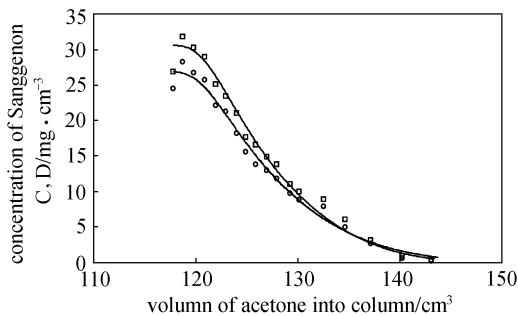
外扩散传质系数 k_f/R 及平衡常数 K 、 Q 通过曲线拟合确定。

3 计算结果与讨论

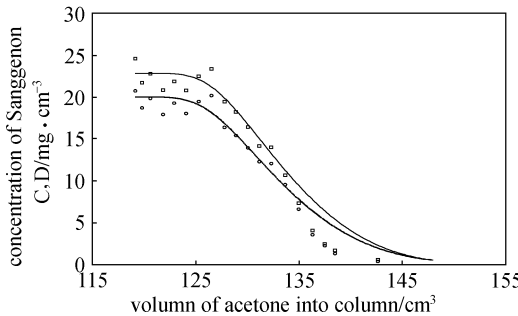
3.1 模型参数与模型曲线

应用上述建立的数值方法对不同条件下的流出曲线进行计算，得到不同条件下的模型参数和流出曲线。表 1 列出了不同条件下的模型参数，图 2 比较了不同条件下流出曲线的模型计算值与实验值。

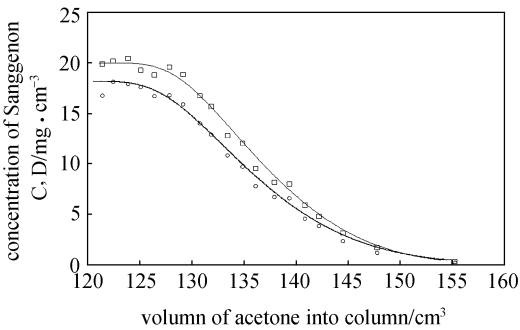
图 2 显示本模型计算得到的渗滤流出曲线与实验值符合的较好，这说明本模型可以用来描述丙酮渗滤桑白皮提取桑根酮 C、D 的动力学过程。



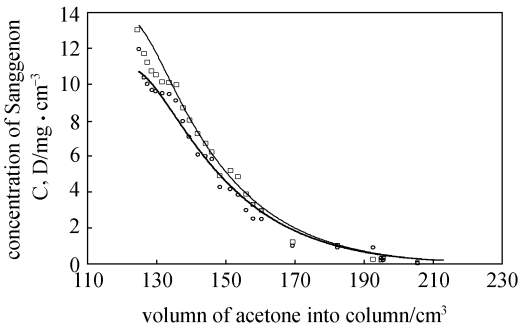
(a) $\rho_d=0.3663 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F=0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



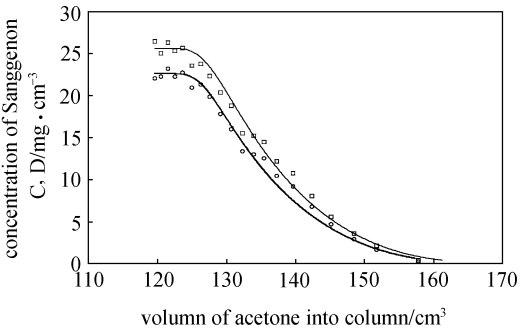
(b) $\rho_d=0.3661 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F=0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



(c) $\rho_d=0.3665 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F=0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



(d) $\rho_d=0.3649 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F=0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



(e) $\rho_d=0.5032 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F=0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

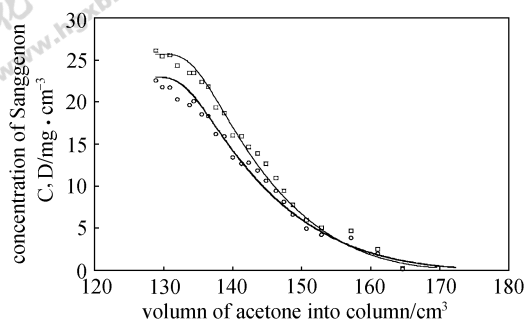
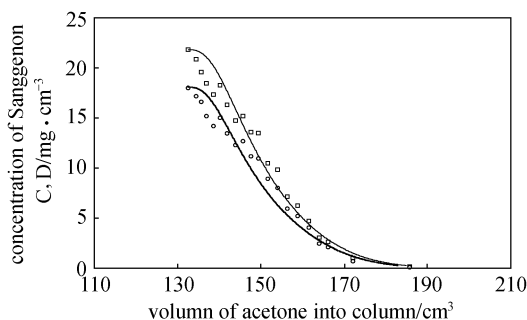
(f) $\rho_d = 0.5032 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $F = 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (g) $\rho_d = 0.5032 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $F = 0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 2 Comparison between experimental and calculated leaching curves

□ experimental curves of Sanggenon D;

— dynamic curves of Sanggenon D calculated by model;

○ experimental curves of Sanggenon C;

--- dynamic curves of Sanggenon C
calculated by model

3.2 平衡关系式

对表 1 中的平衡常数取平均值, 得到桑根酮 C、D 的平衡关系式

桑根酮 C

$$q_e = \frac{0.2686C_e}{1 + 0.06964C_e}$$

桑根酮 D

$$q_e = \frac{0.2996C_e}{1 + 0.06959C_e}$$

3.3 液膜传质系数 k_f 与流速 u 的关系

表 1 的数据显示, 液膜传质系数随流速的增加而增大。一般而言, 流速增大使颗粒表面的液膜厚度减小, 传质阻力下降, 体现为液膜传质系数增大。在低流速区, 流速与液膜传质系数之间有如下关系^[9]: $k_f = au^b$, 其中 a , b 为常数。将表 1 中的液膜传质系数根据上式回归, 得到液膜传质系数与流速的关联式: 桑根酮 C: $k_f/R = 1.001u^{0.3781}$, 桑根酮 D: $k_f/R = 1.003u^{0.5725}$ 。

3.4 模型参数对渗滤流出曲线的影响

以桑根酮 D 为例, 通过模型计算了床层堆积密度为 $0.3663 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、流量为 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 各模型参数对渗滤流出曲线的影响, 结果见图 3。

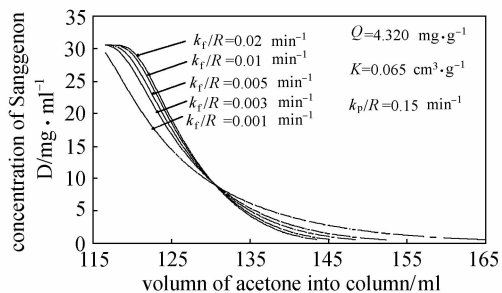
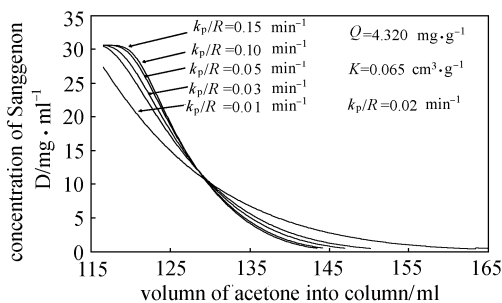
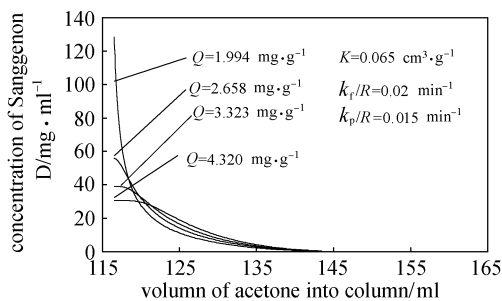
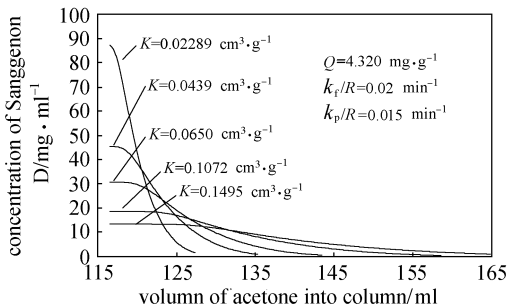
(a) effects of k_f/R on leaching curves(b) effects of k_p/R on leaching curves(c) effects of Q on leaching curves(d) effects of K on leaching curves

Fig. 3 Effects of model parameter on leaching curves

图3显示，渗滤曲线受外扩散传质系数 k_f/R 、内扩散系数 k_p/R 、浸取平衡等温线的影响较大，随着 k_f/R 、 k_p/R 变小，浸取平衡常数 K 、最大吸附量 Q 的增大，渗滤流出曲线的形状逐渐变矮变宽，溶剂用量增加，渗滤流出液中桑根酮的浓度降低。

4 结 论

本文应用传质速率理论建立了桑根酮渗滤过程的动力学模型，通过数值解计算了各操作条件下的模型参数和流出曲线，得到以下结论：

(1) 所建立的模型较好的反映了渗滤过程的传质情况，对渗滤过程的放大、工艺条件的优化及不同渗滤条件下流出曲线的预测有一定的参考价值。

(2) 得到了丙酮提取桑根酮 C、D 的浸取等温线，桑根酮 C： $q_e = \frac{0.2686C_e}{1+0.06964C_e}$ ，桑根酮 D：

$$q_e = \frac{0.2996C_e}{1+0.06959C_e}.$$

(3) 本模型还关联了液膜传质系数与流速的关系，桑根酮 C： $k_f/R = 1.001u^{0.3781}$ ，桑根酮 D： $k_f/R = 1.003u^{0.5725}$ 。

符 号 说 明

C_e ——浸取达到平衡时溶液中桑根酮的含量， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

C_m, C_p ——分别为溶液中、颗粒内桑根酮的浓度， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

D_R/R^2 ——颗粒的内扩散系数， min^{-1}

d_p ——颗粒直径，m

F ——流量， $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

K ——桑根酮在桑白皮和丙酮溶液之间的浸取平衡常数， $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$k_f/R, k_p/R$ ——颗粒表面的液膜、颗粒内的传质系数， min^{-1}

Q ——桑根酮在桑白皮上的最大吸附量，

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

q_e ——浸取达到平衡时桑白皮中桑根酮的含量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

q_0 ——桑白皮中桑根酮的初始含量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

R ——颗粒半径，m

t ——时间，min

u ——流速， $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$

z ——柱长，m

γ ——固液比， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ϵ, ρ ——分别为柱子内的表观空隙率、表观密度， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

References

- [1] Sovova H, Kucera J, Jez J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2 -I. Modeling of extraction curves. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**: 409—420
- [2] Goto M, Roy B C, Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. *J. of Supercritical Fluids*, 1996, **9** (2): 128—133
- [3] Reis-Vasco E M C, Coelho J A P, Palavra A M F. Mathematical modeling and simulation of pennyroyal essential oil supercritical extraction. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, **55** (15): 2917—2922
- [4] Del Valle J M, Napolitano P, Fuentes N. Estimation of relevant mass transfer parameters for the extraction of packed substrate beds using supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**: 4720—4728
- [5] Crank J. The Mathematics of Diffusion. London: Oxford University Press, 1975
- [6] Lu Jinfu (陆金甫), Gu Lizhen (顾丽珍), Chen Jingliang (陈景良). The Difference Methods in Partial Differential Equations (偏微分方程差分方法). Beijing: Advanced Education Press, 1988
- [7] Li Dakan (李大侃). Numerical Problems in Ordinary Differential Equations (常微分方程数值解). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1992
- [8] Helfferich F. Ionenaustauscher (Band I). Leipzig, Germany: Verlag Chemie GMBH, 1959
- [9] Kitagawa H, Suzuki K I. The Fundamental and Design of Adsorption (吸附的基础与设计). Lu Zhengli (鹿政理), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1983