

УДК 665.662.39

Копылова Л.Е., Голованева Н.В., Хабибова Н.З.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕМБРАННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТРИПТОФАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Копылова Лариса Евгеньевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра мембранной технологии, м.н.с., к.т.н.

Голованева Надежда Викторовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра мембранной технологии, м.н.с., к.т.н.

Хабибова Наталья Замиловна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра процессов и аппаратов химической технологии, доцент, к.т.н.

e-mail: adrianadeva@yandex.ru

Предложена энергоэффективная технология, комбинирующая процессы мембранной экстракции и коалесцентное разделение, для извлечения триптофана из разбавленных водных растворов. Исследован индуцированный механизм транспорта аминокислоты через жидкую мембрану. Определены кинетические характеристики массопереноса триптофана из исчерпываемой фазы в принимающий раствор, рассчитана эффективная толщина мембранной прослойки.

Ключевые слова: мембранная экстракция, триптофан, множественная эмульсия, контактная коалесценция, эмульсия типа «вода в масле».

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF THE MEMBRANE EXTRACTION OF TRYPTOPHANE FROM WATER SOLUTIONS

Kopylova Larisa Evgenievna, Golovaneva Nadezda Viktorovna, Habibova Natalia Zamilovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An energy-efficient technology combining membrane extraction processes and coalescence separation is proposed for the use of extraction of tryptophan from dilute aqueous solutions. The induced mechanism of amino acid transport through a liquid membrane was studied. The kinetic characteristics of mass transfer of tryptophan from the exhaust phase to the receiving solution are determined, the effective thickness of the membrane layer is calculated.

Key words: membrane extraction, tryptophan, multiple emulsion, contact coalescence, water-in-oil emulsion.

Введение

Экстрагирование с помощью жидких эмульсионных мембран является перспективной энерго- и ресурсосберегающей технологией, особенно актуальной для микробиологической и фармацевтической промышленности, где технологический процесс часто требует извлечения малого количества ценного целевого компонента из раствора. Кроме того, стоки, продуцируемые предприятиями в данных областях промышленности, существенные по объему и разнообразные по составу, также содержат ценные компоненты, извлечение которых позволило бы оптимизировать технологический процесс и минимизировать потери.

Описание технологии мембранной экстракции и коалесценции

Процесс экстракции с схематически представлен на рис 1. Органическую фазу Φ_2 , содержащую

переносчик и эмульгатор интенсивно перемешивают с принимающим водным раствором реагента Φ_3 , в результате чего формируется устойчивая обратная эмульсия. Затем эту эмульсию приводят в контакт с исчерпываемой фазой Φ_1 , содержащей целевой компонент. Формируется множественная эмульсия, в которой фаза с реагентом и фаза с целевым компонентом разделены органической фазой, содержащей переносчик. По окончании массопереноса целевого компонента из Φ_1 в Φ_3 систему необходимо подвергнуть разделению. Фаза 1 – исчерпываемая фаза – хорошо отделяется традиционными методами, такими, как, например, отстаивание. Разделение же органической фазы и принимающего водного раствора, теперь уже насыщенного целевым компонентом, представляет достаточно сложную задачу благодаря высокой устойчивости данной системы.

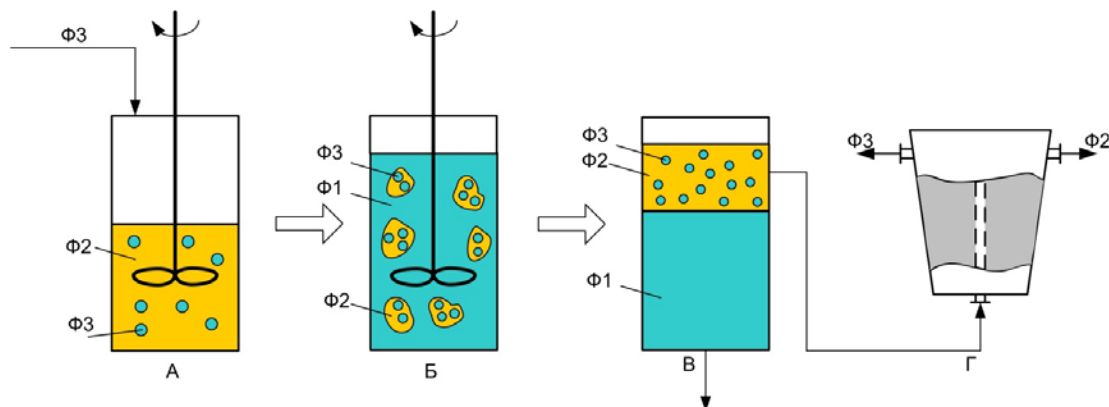


Рис. 1. Схема реализации энергосберегающей технологии извлечения целевого компонента: А – стадия приготовления экстрагирующей эмульсии; Б – стадия приготовления множественной эмульсии, формирование жидкой мембраны между истощаемой и принимающей фазами, реализация процесса экстракции; В – разделение множественной эмульсии, формирование устойчивой обратной эмульсии, обогащенной целевым компонентом; Г – разделение устойчивой эмульсии на коалесцирующем фильтре; Ф1 – истощаемая фаза, содержащая целевой компонент; Ф2 – органическая фаза – жидкая мембрана+экстрагент; Ф3 – принимающая фаза – реагент.

Для разделения данной устойчивой системы был предложен метод коалесцирующей фильтрации. Суть метода заключается в пропускании эмульсии с определенной скоростью через коалесцирующую насадку. Насадка в предлагаемом решении представляет собой нетканый волокнистый материал, изготовленный из смеси полимеров. Проходя через насадку капли эмульсии дестабилизируются благодаря увеличению частоты соударений между собой, деформации и снятию стабилизирующего действия двойного электрического слоя. Благодаря конструктивному решению фильтра в верхней части организована камера сбора масляной фазы, и отделение водной фазы.

Для экстракции триптофана из водного раствора ($\Phi 1$) в качестве экстрагента ($\Phi 2$) применялась ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Ранее в работе [1] были представлены результаты экстракции этой аминокислоты из водных растворов с помощью Д2ЭГФК в двухфазных неэмульсионных системах.

В качестве переносчика экстрагента, т.е. самой жидкой мембраны, выступала органическая фаза – вакуумное масло ВМ-5 ($\Phi 2$). Вакуумное масло ВМ-5 является доступным дешевым реагентом.

Для получения устойчивой обратной эмульсии применялся хостацерин ДГО.

В общем виде схему экстракции триптофана с переносчиком можно представить схемой, приведенной на рисунке 2.

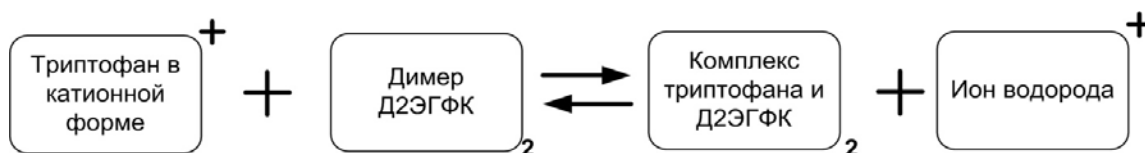


Рис. 2. Схема экстракции с катионным обменом.

В качестве реагента ($\Phi 3$) применялись растворы соляной кислоты различной концентрации.

Основными требованиями к жидким мембранам применительно к экстракции во множественной эмульсии являются, помимо их доступности и дешевизны, высокая селективность и достаточная скорость установления равновесия в системе. Определить эти параметры можно рассчитав кинетику мембранной экстракции.

Расчет кинетики мембранной экстракции триптофана из водных растворов

Для расчета кинетики переноса триптофана из водного раствора через жидкую мембрану во внутреннюю часть эмульсионной глобулы выберем один из экспериментов, представленных в работе [1]. Примем следующие условия и допущения:

- концентрация триптофана в исходном водном растворе 1 г/л (4,9 ммоль/л);

- соотношение водного раствора триптофана ($\Phi 1$) и экстрагирующей эмульсии ($\Phi 2+\Phi 3$) – 90:10 (% об.);
- состав экстрагирующей эмульсии ВМ-5/Д2ЭГФК/ДГО – 80/10/10 % об.;
- доля внутренней фазы в эмульсии $\phi=0,7$;
- концентрация реагента – 2,5 Н;
- температура $T=20^{\circ}\text{C}$.

Процесс мембранной экстракции описывается следующими параметрами:

j – удельный поток триптофана через поверхность жидкой мембраны, моль/мин·м²;

δ – эффективная толщина жидкой мембраны, м;

β – диффузионная проницаемость жидкой мембраны, м/с;

K_3 – константа экстракционного равновесия, мин⁻¹.

Удельный поток триптофана через жидкую мембрану можно описать уравнением (1):

$$j = \frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{V}{F}, \quad (1)$$

где V – объем исчерпываемой фазы, м³;

F – межфазная поверхность контакта между внешней фазой и экстрагирующей эмульсией, м².

Оценить поверхность контакта можно по следующим соотношениям (2, 3):

$$F = F_i \cdot n_i, \quad (2)$$

$$F_i = 4\pi r^2, \quad (3)$$

где F_i – площадь поверхности одной эмульсионной глобулы, м²;

n_i – количество глобул в эмульсии.

Оно оценивается по соотношению (4):

$$n_{\text{гл}} = \frac{V_{\text{эм}}}{V_{\text{гл}}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{эм}}$ – объем экстрагирующей эмульсии, м³;

$V_{\text{гл}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{гл}}^3$ – объем одной эмульсионной глобулы, м³. При радиусе глобулы в 2 мм [2] ее объем составит $3,35 \cdot 10^{-8}$ м³.

Тогда количество глобул в эмульсии ~ 300 штук.

Таким образом, межфазная поверхность контакта между внешней фазой, содержащей триптофан, и жидкой мембраной при данных условиях составит:

$$F = F_i \cdot n_i = \frac{4\pi r_i^2 V_{\text{эм}}}{\frac{4}{3}\pi r_i^3} = \frac{3V_{\text{эм}}}{r_i} = \frac{3 \cdot 10 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,015 \text{ м}^2 = 150 \text{ см}^2$$

Эффективную толщину жидкой мембраны δ можно оценить исходя из размера глобул эмульсии d и объемной доли внутренней фазы эмульсии φ по уравнению (5):

$$\delta = \frac{(1-\varphi)d_{\text{ср}}}{6\varphi}, \quad (5).$$

При $d = 4$ мм толщина мембраны составит $\delta = \frac{(1-0,7) \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,7} = 0,000285714 \text{ м} \approx 286 \text{ мкм}$.

Диффузионная проницаемость эмульсионной мембраны определяется отношением (6):

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии триптофана в мембране, м²/с.

Коэффициент диффузии триптофана в жидкой мембране рассчитываем по формуле Вильке-Ченга (7):

$$D = 1,17 \cdot 10^{-16} \frac{(\psi M)^{0,5} T}{\mu V_a^{0,6}}, \quad (7)$$

где T – температура, при которой проводилась экстракция, К;

ψ – параметр ассоциации жидкой мембраны, принимаем $\psi=1,0$;

M – молекулярная масса жидкой мембраны (рассчитывается из принципа аддитивности), г/моль;

V_a – мольный объем триптофана в жидкой мембране, м³/моль, (рассчитывается по методу Ле Ба);

μ – кинематическая вязкость растворителя – жидкой мембраны, м²/с.

$$D = 1,17 \cdot 10^{-16} \frac{(1 \cdot 409,5)^{0,5} \cdot 293}{0,264 \cdot 1,234^{0,6}} = 2,33 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Тогда диффузионная проницаемость данной жидкой мембраны будет равна:

$$\beta = \frac{2,33 \cdot 10^{-12}}{286 \cdot 10^{-6}} = 8,15 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Для оценки удельного диффузионного потока через жидкую мембрану обратимся к данным кинетики экстракции (рис. 3).

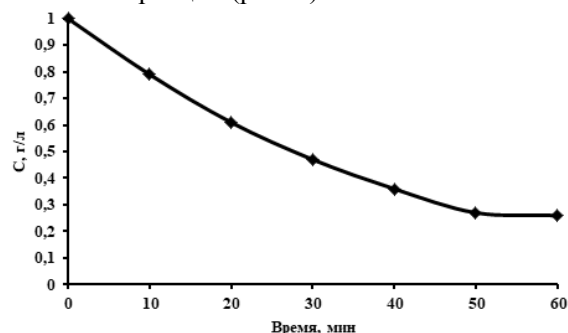


Рис. 3. Кинетика экстракции триптофана в рассматриваемых условиях.

Изменение концентрации триптофана в исчерпываемом растворе со временем можно оценить исходя из выражения (8):

$$\frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{(c_0 - c_k)}{(\tau_0 - \tau_k)} = \frac{(1 - 0,26)}{60} = 0,0124 \text{ г/мин} = 6,039 \cdot 10^{-5} \text{ моль/мин}$$

Тогда удельный диффузионный поток триптофана через мембрану равен:

$$j = \frac{6,039 \cdot 10^{-5} \cdot 90 \cdot 10^{-6}}{0,015} = 3,62 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{мин}}$$

Можно заключить, что формируемая в данных условиях жидкая мембрана достаточно устойчива для обеспечения процесса экстракции и обладает достаточной проницаемостью и селективностью. Однако при этом толщина пленки жидкой мембраны такова, что обработка эмульсии на коалесцирующем фильтре позволяет снять стабилизирующее действие и разделить эмульсию на фазы.

Вывод

Предложенная технология реализации процесса жидкофазной экстракции и коалесцирующей фильтрации на примере извлечения триптофана из водных растворов может позволить решить две технологические «задачи» – формирование устойчивой обратной эмульсии из доступных дешевых реагентов, обеспечивающей транспорт целевого компонента из исчерпываемой фазы в принимающий раствор, и дальнейшее ее разделение безреагентным методом коалесцирующей фильтрации. Сочетание данных процессов может обеспечить достижение высокой степени извлечения триптофана при минимальном формировании вторичных стоков, что позволяет отнести предлагаемую технологию к ресурсо- и энергосберегающим.

Список литературы

1. Копылова Л.Е., Хабибова Н.З. Мембранная экстракция, как перспективная технология извлечения ценных компонентов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 2 (171). – С. 26-27.
2. Тихомиров В.К. Пенны. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия. – 1975. – 266 с.
3. Аванесян В.Г. Реологические особенности эмульсионных смесей. М., Недра. – 1980. – 116 с.