

Є. М. Семенишин, Р. В. Стадник, М. О. Андрияшева, Я. Я. Псюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З НАСІННЯ РИЖІЮ ПОСІВНОГО ЯК АЛЬТЕРНАТИВИ РІПАКУ

© Семенишин Є. М., Стадник Р. В., Андрияшева М. О., Псюк Я. Я., 2015

Наведено результати експериментальних досліджень кінетики та механізму екстрагування олії з насіння рижію посівного як альтернативи ріпаку для її подальшого використання у хімічній промисловості для виробництва біопалива. Встановлено механізм екстрагування та визначено фізичну константу – коефіцієнт дифузії. Встановлено, що процес екстрагування олії з неподрібненого насіння відбувається виключно за внутрішньодифузійним механізмом. Інтенсифікація процесу екстрагування олії забезпечується підвищенням температури та подрібненням насіння, завдяки якому збільшується поверхня фазового контакту та руйнуються бар'єри переміщення цільових компонентів у зерні.

Ключові слова: екстракція, рослинна сировина, рижій.

The article describes the results of experimental studies of the kinetics and the mechanism of extracting oil from the false flax seeds, as an alternative to the rape plant, for further biofuel production in the chemical industry. The mechanism of extraction and a physical constant, namely a diffusion coefficient, have been determined. The process of extracting oil from the non-ground seeds is exclusively internal diffusion mechanism. The intensification of oil extraction process is achieved by increasing the temperature and grounding the seeds. This leads to increasing the phase contact surface and destroying barriers to moving target components in the grain.

Keywords: extraction, plant material, false flax.

Постановка проблеми. Виробництво пального різко скоротилось внаслідок економічної кризи, а потреби пального для забезпечення виробничих, споживацьких, сільськогосподарських робіт становлять приблизно 4,5 млн. т. нафти. Дефіцит нафти сьогодні зменшується завдяки біодизелю, для виробництва якого можна використовувати просту технологію, в якій одним з основних складових є олійна сировина з насіння рослин рижію, ріпаку, кукурудзи, сої та інших.

За останні роки для виробництва біодизелю в Україні використовували переважно ріпак. Проте через економічну зацікавленість цією культурою спостерігається перенасичення посівних площ, що вимагає пошуку альтернативних видів олійних культур, які можуть конкурувати з традиційними. Однією з таких культур є рижій посівний (*Camelina Sativa L.*) [1–3].

Сьогодні в Україні рижій посівний використовують на невеликих площах в Поліссі та північному лісостепу, хоча є всі передумови для розширення площ під посіви у всіх районах України. Рижій посівний широко використовують у медичній промисловості для виробництва вітамінів (А, В, Е, К), а також в хімічній для виробництва лінолевої та полінасичених жирних кислот. Продукти переробки рижію використовують також в харчовій промисловості, а також як цінний корм для тварин.

Структура зерна дозволяє застосувати екстракційний метод для повного вилучення олії, який порівняно з методом пресування є ефективнішим і економічно вигідним. Як показали проведені нами експериментальні дослідження з вилучення олії з насіння ріпаку та рижію посівного, в

результаті пресування в шроті залишається значна частина олії (15 %), що свідчить про недосконалість процесу пресування. Застосування екстракційного методу дає змогу вилучити до 95 % олії.

Формулювання мети статті. Враховуючи велику потребу в альтернативних джерелах палива, простішу технологію вирощування ріжю порівняно з технологією вирощування ріпаку та інших рослин, вищу насіневу продуктивність ріжю (2 т/га) порівняно з ріпаком (1т/га) (при вмісті олії 45 % порівняно з 35 % для ріпаку), автори виявили необхідність у проведенні експериментальних досліджень з вивчення механізму та кінетики екстрагування олії з насіння ріпаку ярого та насіння ріжю посівного (*Camelina Sativa L.*), а також розрахувати значення коефіцієнта дифузії для цього процесу [4–7].

Виклад основного матеріалу. Для встановлення механізму екстрагування олії з насіння, а також визначення фізичних констант нами використано рівняння виду [4]:

$$t = \frac{t}{T} = \frac{1 - 3 \cdot f_0^2 + 2 \cdot f_0^3 + \frac{6}{e} \cdot (1 - f_0) + \frac{2}{Bi} \cdot (1 - f_0^3)}{1 + \frac{6}{e} + \frac{2}{Bi}}, \quad (1)$$

де t – поточний час екстрагування, год; T – час повного вилучення олії, год; φ_0 – безрозмірний радіус зерна, $j_0 = \frac{r_0}{R}$; $t = \frac{D_M \cdot t \cdot C_1}{R^2 \cdot h}$; $Bi = \frac{KR}{D_M}$ – критерій Біо; $e = \frac{K_{r_0} R}{D_M}$ – критерій хімічної взаємодії.

Для ідентифікації рівняння (1) необхідне проведення експерименту з метою побудови кінетичних закономірностей процесу екстрагування у вигляді залежності $\Phi = f(t)$, $\Phi = 1 - 3 \cdot j_0^2 + 2 \cdot j_0^3$

Для цього рівняння (1) приведено до вигляду, який дає змогу визначити безрозмірні параметри x , y та φ_0 .

Значення φ_0 знаходимо з рівняння матеріального балансу (2):

$$M_0(1 - j_0^3) = WC_1 \quad (2)$$

де M_0 – маса цільового компонента, кг; W – об'єм екстрагента, м³; C_1 – концентрації олії в розчині екстрагента, кг/м³; $M_0/W = \beta$.

При введенні нової функції і аргумента рівняння (1) набуде вигляду:

$$y = \frac{1 - \frac{t}{T \cdot (1 - f_0)}}{(1 + f_0) \cdot f_0}; \quad x = \frac{(2 \cdot f_0 - 1)}{(1 + f_0)}; \quad (3)$$

Рівняння (3) є рівнянням прямої:

$$y = Ax + B, \quad (4)$$

де

$$A = \frac{1}{1 + \frac{6}{e} + \frac{2}{Bi}}; \quad B = \frac{\frac{2}{Bi}}{1 + \frac{6}{e} + \frac{2}{Bi}} \quad (5)$$

Отже, встановлення механізму екстрагування зводиться до проведення експерименту, в якому визначається функція $\varphi_0 = \varphi(t/T)$ з неподібненого та подібненого насіння ріжю.

З рівняння (3) визначаються постійні A і B , за якими можна визначити критерії Bi і ε :

$$Bi = \frac{2 \cdot A}{B}; \quad e = \frac{6 \cdot A}{1 - (A + B)} \quad (6)$$

Рівняння (4) допускає окремі випадки:

1. При $\varepsilon = \infty$, $Bi = \infty$, $A = 1$, $B = 0$, $y = x$ рівняння (1) зводиться до виду (7), що підтверджує внутрішньодифузійний механізм:

$$\frac{t}{T} = 1 - 3 \cdot j_0^2 + 2 \cdot j_0^3 \quad (7)$$

2. При $\varepsilon \ll 1$, $A = \frac{\varepsilon}{6} \ll 1$, $B = \frac{\varepsilon \cdot 2}{6 \cdot Bi} \ll 1$, $y = 0$ і механізм міжфазової взаємодії описується рівнянням:

$$\frac{t}{T} = 1 - j_0 \quad (8)$$

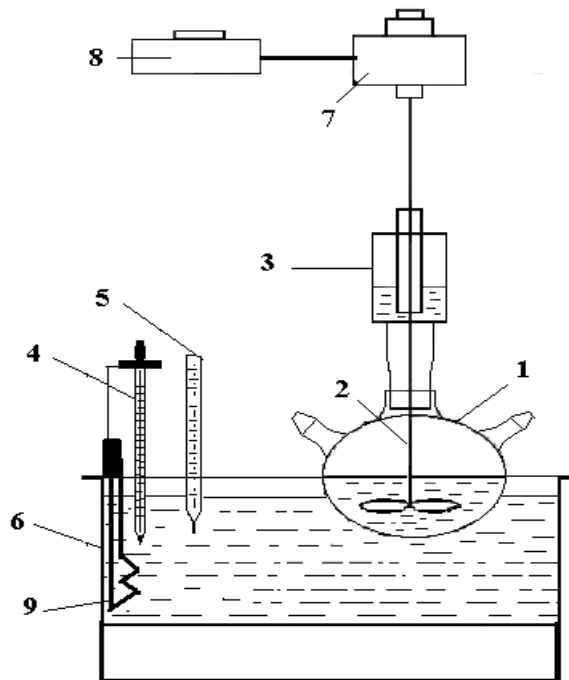
Рівняння (8) справедливе також для дифузійного розчинення.

Цей метод, в основу якого покладено рівняння (1), (4) і (7), передбачає використання експериментальних досліджень кінетики процесу екстрагування олії з неподрібненого насіння рижю та ріпаку з подальшим визначенням коефіцієнта дифузії за тангенсом кута нахилу прямої (рівняння 7). Згідно з цим рівнянням між величинами Φ і часом t повинна існувати лінійна залежність.

Експериментальні дослідження проводили в апараті з мішалкою, за температури 30°C як екстрагент використовували хлористий метилен (CH_2Cl_2). Методика експериментів полягала в наступному: до колби 1, яку нагрівали в термостаті 6, засипали наважку насіння рижю посівного масою 75 г ($d_{\text{зерна}}=0,7$ мм) і заливали 500 мл розчинника (рис. 1). Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу, які фільтрували, відганяли розчинник, а залишок упарювали на водоструминному насосі. Вміст олії визначали гравіметричним методом за різницею наважок порожнього бюкса та бюкса з олією. Після кожного відбору проб в колбу апарату з мішалкою добавляли відповідну кількість розчинника для збереження балансу розчинника. Аналогічно проводили дослідження з вилучення олії з насіння ріпаку [8, 9].

Рис. 1. Схема експериментальної установки:

- 1 – тригорлова колба;
- 2 – мішалка;
- 3 – вакуум-затвор;
- 4 – контактний термометр;
- 5 – контрольний термометр;
- 6 – термостат;
- 7 – електродвигун;
- 8 – реостат;
- 9 – електричний нагрівач



На основі рівняння (7) одержано рівняння (9), за яким можна визначити коефіцієнт дифузії.

$$D_M = \frac{R^2 \cdot b \cdot r}{C_1} \cdot \text{tga} \quad (9)$$

На рис. 2 показано результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування олії з насіння рижю та ріпаку у вигляді залежності $y=f(x)$, що узгоджується з залежністю $\Phi=f(t)$ (рис. 3).

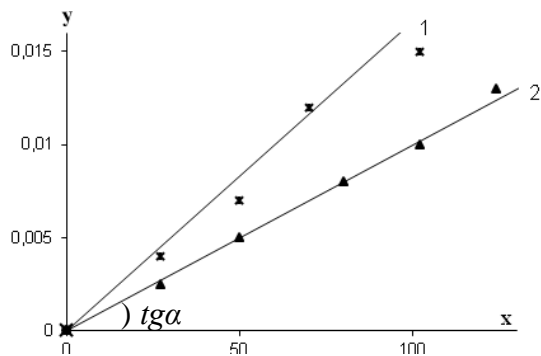


Рис. 2. Залежність $y=f(x)$ під час екстрагування олії з неподрібненого насіння ріпаку (1) та рижію (2)

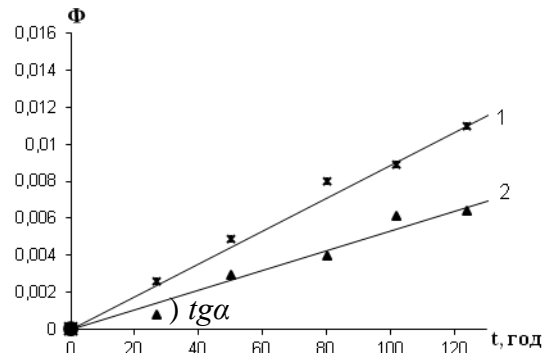


Рис. 3. Залежність $\Phi=f(t)$ під час екстрагування олії з неподрібненого насіння ріпаку (1) та рижію (2)

Як бачимо з рис. 3, існує прямолінійна залежність, що підтверджує внутрішньодифузійний механізм процесу екстрагування.

Коефіцієнти дифузії, визначені таким способом, становлять для рижію $D_{неподрібн} = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; для ріпаку $D_{неподр.} = 7,5 \cdot 10^{-13}$.

Що стосується процесу екстрагування олії з подрібненого насіння, то цей процес проходить при значно вищих швидкостях, що зумовлено значно більшою поверхнею фазового контакту і впливом гідродинамічного стану на процес екстрагування. Вплив вказаних факторів відображено на рис. 4., де залежності 2 і 3 підтверджують вплив цих факторів на швидкість процесу екстрагування порівняно із залежністю 1.

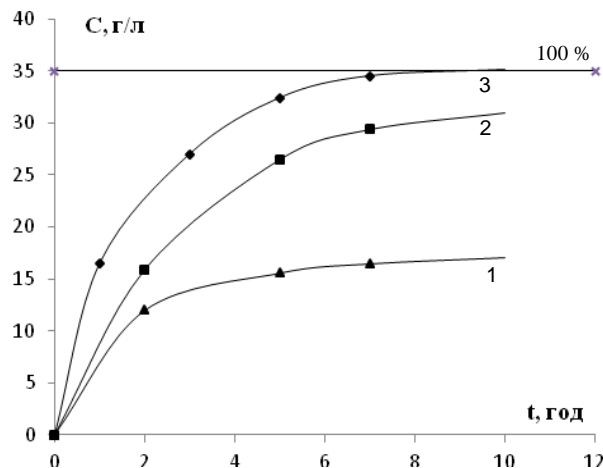


Рис. 4. Залежність концентрації олії від часу в процесі: 1 – екстрагування олії з неподрібненого насіння рижію; $d_{сер} = 0,5 \text{ мм}$; 2 – екстрагування олії з подрібненого насіння рижію; $d_{сер} = 0,35 \text{ мм}$; 3 – екстрагування олії з подрібненого насіння рижію, $d_{сер} = 0,25 \text{ мм}$

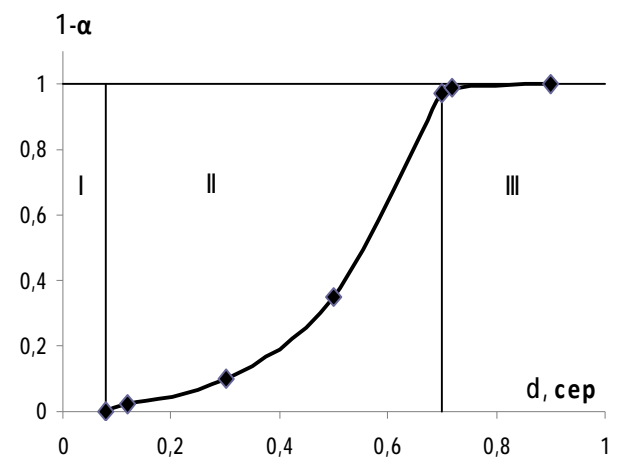


Рис. 5. Залежність $1-\alpha = f(d_{сер})$, де $\alpha = M_{01}/M_0$; M_{01} – маса частинок насіння, з яких олія вилучається за зовнішньодифузійним механізмом; M_0 – загальна маса насіння; I – зовнішньодифузійна область екстрагування; II – змішана область; III – внутрішньодифузійна область

Отже, підвищення степені подрібнення насіння дає змогу перейти з області внутрішньодифузійного механізму вилучення олії в область змішаного механізму, в якому процес екстрагування відбувається як за внутрішньодифузійним, так і за зовнішньодифузійним механізмами, а потім перейти в область зовнішньодифузійного механізму (рис. 5). Умови, за яких забезпечується вплив механізму на кінетику процесу екстрагування, описано в літературі [4].

Висновки. Проведено експериментальні дослідження із вивчення механізму та кінетики екстрагування олії з насіння ріпаку ярого та насіння ріжюю посівного, з яких бачимо, що вихід олії з насіння ріжюю є більшим порівняно з виходом олії з насіння ріпаку. Також запропоновано методіку визначення коефіцієнта дифузії в процесі екстрагування олії з насіння рослинної сировини. Показано, що подрібнення насіння, підвищення температури та перемішування значно інтенсифікують процес вилучення олії.

1. Демидась Г. І. Рижій посівний – олійна культура альтернативна ріпаку ярому для виробництва біодизеля / Г. І. Демидась, Г. П. Квітко, Н. Я. Гетман // Збірник наукових праць ВНАУ. – Вінниця, 2011. – № 8(48). – С. 3–8. 2. Биодизель из масла рыжика в США. Електронний ресурс доступу: http://bioetanol.ru/biodiesel/news/biodizel_iz_masla_ryzhika_v_ssha/. 3. Бурдо О. Г., Светлічний П. І., Буйвол С. М. Екстрагування олії з насіння амаранту в електромагнітному полі // Микроволновые технологии в народном хозяйстве. Внедрение. Проблемы. Перспективы. – Одесса: ОКФА. – 2009. – 144 с. 4. Бандура В. М., Коляновська Л. М. Інтенсифікація екстрагування рослинних олій електромагнітним полем / В. М. Бандура, Л. М. Коляновська // Зб. наук. пр. Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: ОНАХТ, – 2011. – Вип. 39. – Т. 2. – С. 186–190. 5. Бандура В. М., Коляновська Л. М., Ружицька Н. В. Інтенсифікація екстрагування в технології виробництва ріпакової олії / В. М. Бандура, Л. М. Коляновська, Н. В. Ружицька // Вібрації в техніці та технологіях. – Вінниця: ВНАУ, – 2011. – №1 (61). – С. 98–102. 6. Коляновська Л. М., Бандура В. М. Кінетика екстрагування олії із сої та ріпаку / В. М. Бандура, Л. М. Коляновська // Зб. наук. пр. Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: ОНАХТ, – 2012. – Вип. 41. – Т. 2. – С. 101–106. 7. Коляновська Л. М., Бандура В. М. Вплив електромагнітного поля на екстрагування олії із насіння сої / Л. М. Коляновська, В. М. Бандура // Зб. наук. пр. Вінницького національного аграрного університету. – Вінниця: ВНАУ, – 2012. – Вип. 10, т.1 (58) – С. 137–141. 8. Стадник Р. В. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії при екстрагуванні олії з не подрібненого насіння амаранту гібриду (*amaranthus hybridus*) / Р. В. Стадник, Є. М. Семенишин // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій // Зб. науков. праць “Технічні науки” – Одеса; ОНАХТ, 2010. – Вип. 37. – Т. 1. – С. 37–41. 9. Семенишин Є. М. Вплив дисперсності насіння амаранту на механізм екстрагування олії / Є. М. Семенишин, Р. В. Стадник, В. І. Троцький, В. І. Федорчук-Мороз // Зб. науков. праць “Технічні науки” – Одеса; ОНАХТ, 2011. – Вип. 39. – Т. 2. – С. 159–163.