

Є. М. Семенишин, О. С. Іващук, Т. І. Рymar¹
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії
¹кафедра теплоенергетики, теплових
та атомних електричних станцій

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ОГРАНИЧЕНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

© Семенишин Є. М., Іващук О. С., Рymar Т. І., 2018

Розглянуто процес вилучення олії з насіння і шроту ріпака та соняшника екстракційним методом на основі дослідження кінетичних закономірностей процесу. Запропоновано комбінований метод з використанням екстракційного вилучення олії зі шроту та двоступеневу схему процесу екстрагування для забезпечення глибокого ступеня вилучення олії. Ступінь вилучення цільового компонента для дослідженої рослинної олієвмісної сировини становить близько 96 %.

Ключові слова: кінетика, екстрагування, система “тверде тіло – рідина”, інтенсифікація, цільові компоненти, рослинна олієвмісна сировина, олія.

Ye. M. Semenyshyn, O. S. Ivashchuk, *T. I. Rymar

RESEARCH OF THE OIL EXTRACTION KINETICS FROM VEGETATIVE RAW MATERIALS BY ORGANIC SOLVENTS

© Semenyshyn Ye. M., Ivashchuk O. S., Rymar T. I., 2018

The article is devoted to the process of extraction of oil from rapeseed and sunflower seeds and meal by an extraction method based on the study of the kinetic regularities of the process. A combined method is proposed with using of the oil extraction removal and a two-stage extraction process scheme to provide a high degree of oil extraction. The degree of removal of the target component for the studied vegetable oil-based raw material has been about 96 %.

Key words: kinetics, extraction, the “solid – liquid” system, intensification, special-purpose components, raw materials, oil.

Постановка проблеми. Виробництво олії – це важлива галузь харчової промисловості. Олія використовується не тільки для харчових потреб, але має і технічне значення. Соняшникова олія є однією з основних рослинних жирів у світі із зростаючим попитом. Так, вона займає 95 % від усього світового ринку мастил. Україна є одним з експортерів олії в Європу, тому ефективне вирішення проблем, пов’язаних з якісним виготовленням олії, сьогодні є надзвичайно актуальним.

Стрімкий розвиток біодизельної промисловості вимагає додаткових обсягів ріпакової, соєвої і пальмової олії, а тому харчовий сегмент постійно підвищує значення соняшникової олії [1]. Олію одержують методами настоювання, пресування, екстрагування або їх комбінацією. В процесі механічного пресування у шроті залишається близько 15 % олії. Глибоке вилучення олії можливе у два етапи: механічне пресування насіння і подальше екстрагування олії із одержаного шроту [2].

У сучасних ринкових умовах у промисловому комплексі України надзвичайно важливими є розробка нових та удосконалення існуючих високопродуктивних апаратів, зокрема, для вилучення рослинних олій. Існуюче обладнання олійно-жирової галузі доволі дорогівартісне, металомістке, з багатьма технологічними недоліками.

Масообмінні процеси вилучення цільових компонентів з пористих структур, які знаходяться як у мінеральній, так і у рослинній сировині, мають широке застосування в різних галузях

промисловості (гідрометалургії, хімічній, фармацевтичній, харчовій тощо.) Здійснення цих процесів в умовах виробництва пов'язане із великими труднощами та енерговитратами, які залежать від вирішення багатofакторних задач (структури об'єктів, механізму вилучення, температури, вмісту цільових компонентів у пористому об'єкті, фізичних і хімічних властивостей компонентів, методу вилучення тощо).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У [3] розглянуто основні способи екстракції рослинних олій на існуючому промисловому обладнанні з використанням вуглеводневих розчинників (бензин, гексан, гептан тощо). У [4] досліджено кінетичні закономірності процесу екстрагування соняшникового шроту етиловим спиртом, зокрема, оцінено вплив технологічних факторів (гідромодуля, тривалості екстракції та структури олійного матеріалу) на кінетику вилучення соняшникової олії. Виявлено, що кращі результати досягнуто за умови гідромодуля 1:2 і терміну екстракції 90 хв, залишкова олійність шроту становить 3,1 %. Однак процес екстрагування рослинних олій іншими органічними розчинниками не вивчався.

У [5–8] було досліджено кінетику екстрагування насіння ріпаку, амаранту та рижю під впливом різних факторів, зокрема, вплив температурного режиму, часу, величини фракції подрібненого насіння, природи розчинника. У [9] представлено результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування олії з насіння рижю посівного для виробництва біопалива.

Наявність великої кількості факторів, пов'язаних із вилученням цільових компонентів з рослинної сировини, показали, що швидкість процесу залежить від механізму вилучення цільового компонента. Оскільки процеси є дифузійними, то вилучення може здійснюватись за внутрішнім або зовнішнім механізмами залежно від того, чи подрібнене зерно насіння, чи неподрібнене. Ці питання розглядаються у [5–9].

У [10] запропонована методика розрахунку прямотечійного та протитечійного екстракторів безперервної дії на основі аналізу кінетики екстрагування цільових компонентів з пористих структур мінеральної сировини та насіння рослинної сировини в умовах постійної рушійної сили. Усі ці роботи розглядають спроби накопичити наукові дані щодо кінетики екстрагування олії з рослинної сировини, обґрунтувати деякі технологічні параметри процесу екстрагування залежно від структури об'єктів тощо. Однак для технології важливими є розробки технологічних схем з використанням екстракційного методу вилучення олії зі шроту з метою підвищення економічності процесу.

Формулювання цілі статті. Робота вивчає ефективніший масообмін методу вилучення олії з олієвмісної рослинної сировини (ріпаку та соняшника), вміст цільових компонентів якої порівняно високий. На основі цього методу були розглянуті питання розроблення комбінованого процесу, який би адаптувався до промислових умов з використанням у технологічній схемі апарата ідеального змішування в умовах безперервного процесу.

Виклад основного матеріалу. Промислове вилучення цільових компонентів з пористих структур сьогодні здійснюється такими методами: настоюванням, пресуванням та екстрагуванням. Вибір того чи іншого методу залежить від структури пористого скелета, у порах якого розміщений цільовий компонент; вмісту цільового компонента, який коливається у межах від міліграма до кількох грам; стану цільового компонента (тверда чи рідка фаза); механізму вилучення (внутрішня чи зовнішня дифузія); температури, швидкості вилучення тощо.

Кожен із названих методів характеризується певними перевагами та недоліками. Так, недоліком методу настоювання є значна тривалість процесу, яка сягає кількох годин, а то і діб, складність технологічних процесів тощо. Недоліком методу, в основу якого покладений принцип пресування, є енергомісткість, необхідність великого вмісту цільового компонента у пористій структурі тощо. Недоліком методу, в основу якого покладено процес екстрагування, є складність процесу, наявність дорогих екстрагентів, необхідність їх відокремлення та регенерації тощо.

Варто зазначити, що вибір методу вилучення цільових компонентів з пористих структур залежить від вмісту цільового компонента у пористій структурі. Якщо вміст цільового компонента

у пористій структурі низький, а структура пористого скелета не піддається деформації, то метод пресування здійснити неможливо. У таких випадках найефективнішим є метод екстрагування.

Для вилучення цільових компонентів з рослинної сировини найефективнішим є сумісний метод пресування та екстрагування, які широко використовуються у харчовій промисловості та медицині.

Дослідження, проведені з екстрагування олії з насіння ріпаку та соняшника, показали, що процес вилучення олії з неподрібненого насіння проходить дуже повільно за внутрішньо-дифузійного механізму внаслідок низької проникності олії через поверхневі та клітинні оболонки. Аналіз залежностей з вивчення впливу розміру насіння зерна фракцій (від 0,08 до 0,5 мм) під час екстрагування хлористим метиленом показав, що зменшення розміру частинок зерна позитивно впливає на швидкість процесу, оскільки наближає кінетику екстрагування до умов зовнішньо-дифузійного процесу. На рис. 1 показано вплив розміру частинок на кінетику екстрагування олії з насіння ріпаку (рис. 1, а) та ріжю (рис. 1, б), вміст олії яких взято 40 та 60 г/л, відповідно.

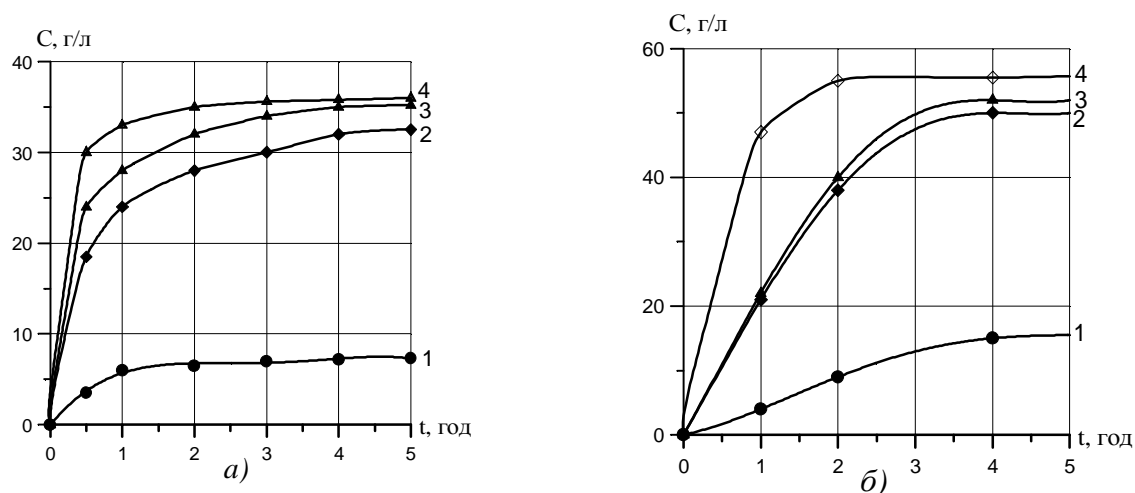


Рис. 1. Залежність концентрації олії від часу її екстрагування $C=f(t)$ з насіння ріпаку (а) та ріжю (б) хлористим метиленом за температури 40 °С: 1 – неподрібнене насіння; 2 – подрібнене насіння із середнім діаметром фракцій $d_{\text{ср}} = 0,5$ мм; 3 – подрібнене насіння із середнім діаметром фракцій $d_{\text{ср}} = 0,3$ мм; 4 – подрібнене насіння із середнім діаметром фракцій $d_{\text{ср}} = 0,08$ мм

Варто зазначити, що швидкість процесу та повнота вилучення також залежать від температури, фізичних властивостей розчинника та інших факторів. На рис. 2 показано вплив температури розчинника на кінетику екстрагування олії з насіння соняшника н-гексаном.

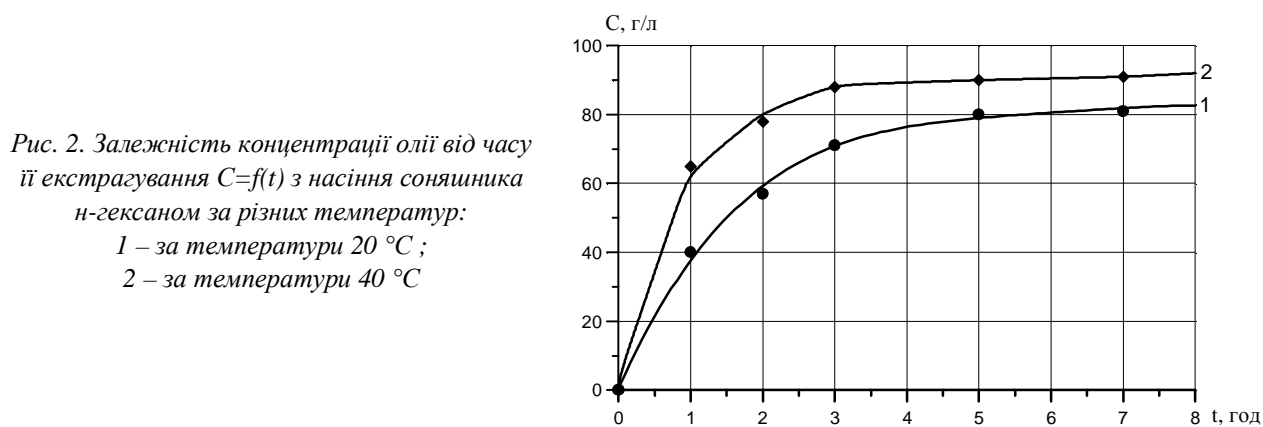


Рис. 2. Залежність концентрації олії від часу її екстрагування $C=f(t)$ з насіння соняшника н-гексаном за різних температур: 1 – за температури 20 °С; 2 – за температури 40 °С

Отже, вплив багатьох факторів на масообмінний процес вилучення олії показав, що розмір частинок зерна є найвпливовішим фактором на ефективність вилучення олії, оскільки процес подрібнення є енергомістким, а тому і визначає собівартість олії.

Беручи до уваги складнощі процесу екстрагування, пов'язані з його механізмом, а також інші фактори, які впливають на економічність процесу загалом, можна вважати, що процес пресування є простішим з точки зору технології вилучення олії з насіння ріпаку та соняшника. Однак основними недоліками цього методу є значні втрати олії зі шротом.

Для визначення впливу залишку олії у шроті після процесу пресування на економічну ефективність процесу ми провели відповідні дослідження. Як сировину використовували відпресований шрот одного з підприємств у Львівській області з виготовлення біодизеля з насіння ріпаку. Для порівняння втрат олії зі шротом використовували ріпак з вмістом олії 39,73 % та шрот – з вмістом олії 31,9 %. Експерименти виконували в апараті Сокслета за температури кипіння, а як екстрагент використовували хлористий метилен. Результати експериментальних досліджень показано на рис. 3. Аналіз залежностей, показаних на рис. 3, показав, що процес екстрагування олії зі шроту на початковому етапі відбувається інтенсивніше порівняно з подрібненим насінням $d_{\text{сер}} = 1,5$ мм, а вилучення 97 % олії досягається протягом години. Отже, процес екстрагування дає можливість вилучити значну частину олії, яка втрачається з ріпаківим чи іншим шротом.

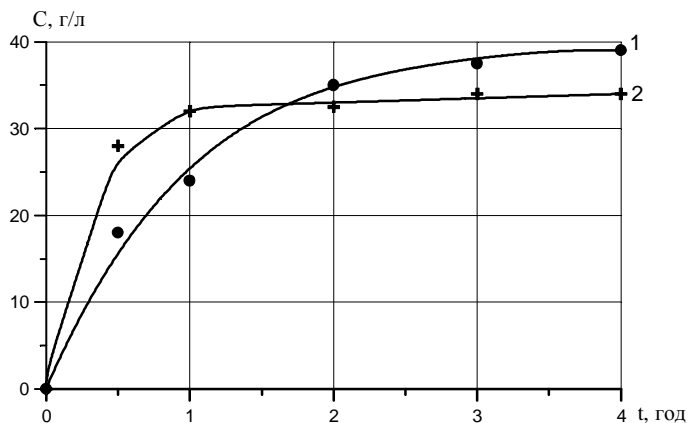


Рис. 3. Залежність концентрації олії від часу її екстрагування $C=f(t)$ з подрібненого насіння та шроту ріпаку: 1 – подрібнене насіння із середнім діаметром фракції $d_{\text{сер}} = 1,5$ мм; 2 – шрот після пресування насіння ріпаку

Отже, враховуючи великий попит на олію, особливо соняшникову, яку одержують на підприємствах України методом пресування, виникає необхідність застосовувати комбінований метод з використанням екстракційного вилучення олії зі шроту олієвмісної рослинної сировини, що дає можливість збільшити кількість одержаної олії за рахунок зменшення втрат олії зі шротом. Реалізація комбінованого методу у промислових умовах може здійснюватись за рахунок використання у технологічній схемі апарата, ідеального змішування (рис. 4) в умовах безперервного процесу. Використання такого апарата дає можливість забезпечити високий ступінь вилучення цільового компонента за рахунок відповідної кількості ступенів екстракції.

Використання двоступеневого процесу екстрагування є достатнім для забезпечення високого ступеня вилучення олії з олієвмісної рослинної сировини. Робота такого екстрактора у двостадійній технологічній схемі полягає у такому. Маса насіння ріпаку або соняшника (шроту) після пресування живильником подається в екстрактор 1 (рис. 4), який попередньо заповнений органічним розчинником. Подачу розчинника та шроту вибирають так, щоб забезпечити необхідне співвідношення твердої і рідкої фаз Т:Р. Внаслідок інтенсивного перемішування відбувається видалення олії та інших цільових компонентів протягом певного проміжку часу перебування твердої фази \bar{t} , який визначається із співвідношення

$$\bar{t} = \frac{G_0}{G}, \quad (1)$$

де G_0 – маса твердої фази в екстракторі (шроті), кг; G – продуктивність екстрактора по твердій фазі, кг/с.

Через певний період часу t_c з поданої в екстрактор порції твердої фази в апараті внаслідок інтенсивного перемішування залишиться тільки деяка її частина, решта твердої фази буде винесена з апарата разом з розчинником. Цю частину позначимо простою експонентою $e^{-\frac{t}{\bar{t}}}$.

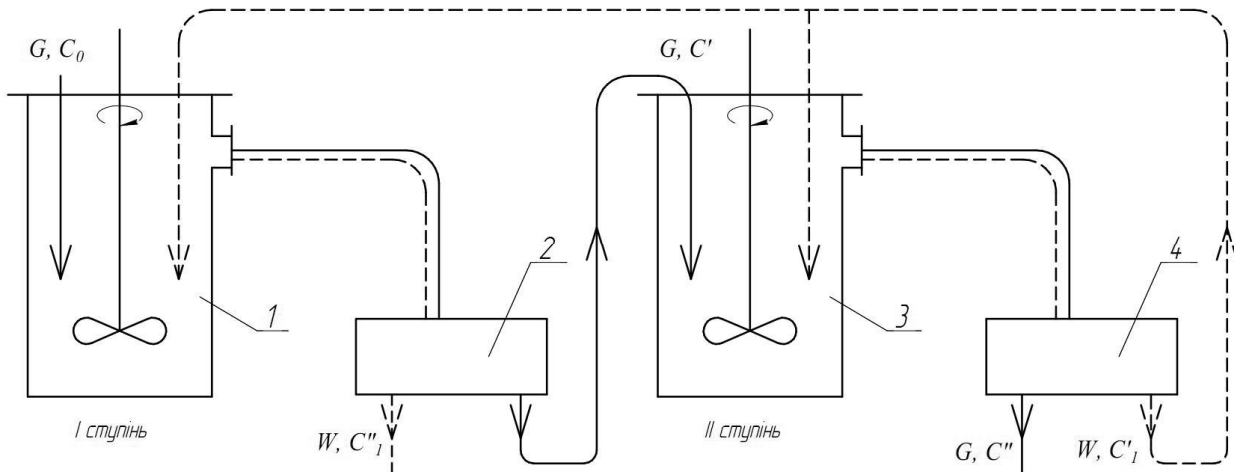


Рис. 4. Двоступенева схема процесу екстрагування ідеального змішування: 1 – екстрактор першого ступеня; 2 – розділювач твердої і рідкої фаз першого ступеня; 3 – екстрактор другого ступеня; 4 – розділювач твердої і рідкої фаз другого ступеня

Згідно з матеріальним балансом (рис. 4), матимемо:

$$W(C_1 - C_n) = -G \cdot \int_0^{\infty} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} dt, \quad (2)$$

де W – масова витрата екстрагента, кг/с; C_1 – концентрація олії у розчині на виході з апарата, кг/кг; C_n – початкова концентрація олії у розчині, кг/кг.

Зміна концентрації в олії аналогічно може бути подана простою експонентою з кінетичним коефіцієнтом μ :

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = e^{-\mu t}, \quad (3)$$

тоді:

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = -C_0 \cdot \mu \cdot e^{-\mu t}. \quad (4)$$

З урахуванням (4) рівняння матеріального балансу зводиться до такого вигляду:

$$W(C_1 - C_n) = -G \cdot \int_0^{\infty} -C_0 \cdot \mu \cdot e^{-\mu t} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} dt. \quad (5)$$

Інтегрування рівняння (4) дасть

$$\int -C_0 \cdot \mu \cdot e^{-\mu t} + e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dt = -C_0 \cdot \mu \int e^{(-\mu + 1/\tau)t} dt = \frac{C_0 \cdot \mu}{\mu + \frac{1}{\tau}} \cdot e^{-(\mu + 1/\tau)t} \Big|_0^{\infty} = -\frac{C_0 \cdot \mu}{\mu + \frac{1}{\tau}}. \quad (6)$$

З урахуванням рівняння (6) рівняння (5) набуде такого вигляду:

$$W(C_1 - C_n) = G \cdot C_0 \cdot \mu \cdot \left(\mu + \frac{1}{\tau} \right). \quad (7)$$

Рівняння (7) дає можливість розрахувати концентрацію олії у розчині на виході з апарата.

Кінетичний коефіцієнт μ визначають експериментально з рівняння (7). Рівняння (7) після відповідних перетворень набуде такого вигляду:

$$\frac{1}{C_1 - C_n} = \frac{W}{G_0 \cdot C_0} \cdot \left(\bar{t} + \frac{1}{\mu} \right). \quad (8)$$

Рівняння (8) є рівнянням прямої лінії, а тому кінетичний коефіцієнт μ визначається за відрізком, який відтинає пряма $\frac{1}{C_1} = f(\bar{t})$ за різних співвідношень Т:Р за відносного середнього часу перебування твердої фази в апараті. Середній час перебування матеріалу у розчині приймається після стабілізації процесу.

Визначення маси шроту, яким заповнювали екстрактор, здійснювався так. Після досягнення постійної концентрації C_1 на виході з апарата за заданого значення Т:Р процес екстрагування закінчувався і суспензія з апарата фільтрувалась, після чого тверда фаза висушувалась до постійної ваги. Сумарний час перебування частинок шроту в апараті \bar{t} визначається за витратами розчинника W і твердої фази G .

На рис. 5 показані кінетичні залежності процесу екстрагування олії з насіння соняшника за різних співвідношень Т:Р, на основі яких визначався кінетичний коефіцієнт μ (рис. 6).

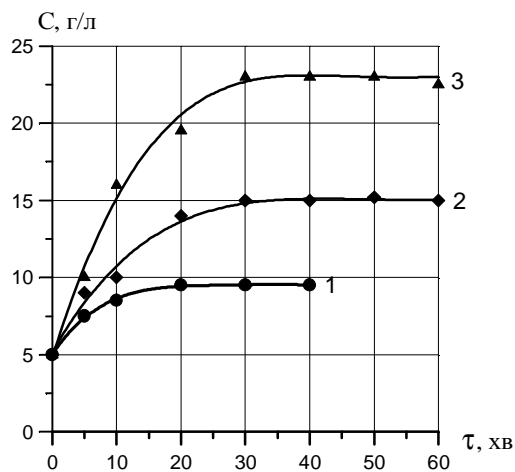


Рис. 5. Кінетична залежність $C=f(\tau)$ процесу екстрагування олії з насіння соняшника за різних співвідношень Т:Р: 1 – Т:Р = 1:20; 2 – Т:Р = 1:15; 3 – Т:Р = 1:10

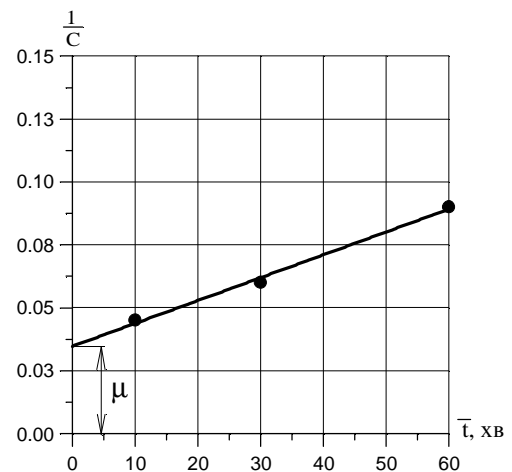


Рис. 6. Визначення кінетичного коефіцієнта μ

Визначення концентрацій і ступеня вилучення цільового компонента на експериментальній установці за двоступеневою схемою показало, що ступінь вилучення цільового компонента доволі високий і становить 96 %. Це підтверджує ефективність процесу вилучення олії зі шроту.

Висновки. Дослідження масообмінного процесу екстрагування олії з насіння ріпаку та соняшника показали, що процес вилучення олії з неподрібненого насіння відбувається дуже повільно за внутрішньодифузійного механізму внаслідок низької проникності олії через поверхневі та клітинні оболонки. Дослідження масообмінного процесу екстрагування олії з подрібненого насіння ріпаку та рижію хлористим метилом показали, що збільшення ступеня подрібнення насіння хоча і сприяє переходу механізму з внутрішньодифузійної області у зовнішньодифузійну, однак пов'язане із зростанням енергозатрат на реалізацію процесу. Дослідження масообмінного процесу екстрагування олії з насіння соняшника н-гексаном вказують на підвищення ефективності процесу зі зростанням температури розчинника.

Тобто аналіз багатьох факторів на масообмінний процес вилучення олії показав, що розмір частинок зерна є найвпливовішим фактором на ефективність вилучення олії, оскільки процес подрібнення є енергомістким, а тому і визначає собівартість олії.

Визначено вплив залишку олії з насіння ріпаку у шроті після процесу пресування на економічну ефективність масообмінного процесу. Порівнювались втрати олії з ріпаку із вмістом олії 39,73 % та ріпаковим шротом – з вмістом олії 31,9 %. Встановлено, що процес екстрагування

олії зі шроту хлористим метилом на початковому етапі відбувається інтенсивніше порівняно з подрібненим насінням $d_{\text{сеп}} = 1,5$ мм, а вилучення 97 % олії досягається протягом години.

Ступінь вилучення соняшникової олії зі шроту на експериментальній установці за двоступеневою схемою екстрагування становить близько 96 %.

1. Супіханов Б. К. *Розвиток ринків аграрної продукції: моногр.* – К.: ННЦ ІАЕ, 2009. – 519 с.
2. Калошин Ю. А. *Технология и оборудование масложировых предприятий* / Ю. А. Калошин. – М.: Издательский центр “Академия”, 2002. – 363 с.
3. Остроушко В. Л. *Технологічні аспекти процесу екстракції рослинних олій* / В. Л. Остроушко, В. Ю. Папченко // *Вісник Національного технічного університету “ХПІ”*. – 2012. – № 34. – С. 117–120.
4. Петік П. Ф. *Дослідження кінетики екстрагування соняшникової макухи етиловим спиртом* / П. Ф. Петік, В. В. Гірман, О. В. Мазур // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – 6/6 (72) – С. 13–18.
5. Семенишин Є. М. *Екстракційне вилучення олії з метою одержання біопалива* / Є. М. Семенишин, В. І. Троцький, Ю. В. Ковальська, Т. І. Римар // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Теплоенергетика”*. – 2008. – С. 179–185.
6. Семенишин Є. М. *Кінетика екстрагування цільових компонентів з пористих структур в протитечійно-ступеневих екстракторах періодичної дії* / Є. М. Семенишин, Т. І. Римар, Р. В. Стадник // *Хімічна промисловість України*. – 2014. – № 6 (125) – С. 3–5.
7. Федорчук-Мороз В. І. *Механізм та кінетика екстрагування цільових компонентів з насіння амаранту: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.08.* – Львів, 2008. – 19 с.
8. Стадник Р. В. *Кінетика екстрагування олії з насіння амаранту гібриду (Amarantus hybridus): автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08.* – Львів, 2012. – 24 с.
9. Семенишин Є. М. *Дослідження кінетики екстрагування олії з насіння рижію посівного як альтернативи ріпаку* / Є. М. Семенишин, Р. В. Стадник, М. О. Андрияшева, Я. Я. Псюк // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – Вип. 812. – 2015. – С. 349–353.
10. Семенишин Є. М. *Методика розрахунку прямиотечійного та протитечійного екстракторів для екстрагування цільових компонентів з шару пористих структур* / Є. М. Семенишин, Т. І. Римар // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2014. – № 787. – С. 331–336.