

Ці сорти є екологічно чистими, дають нам змогу рекомендувати їх як джерела біологічно активних сполук в ампелотерапії.

1. Дмитриев В.Н. Лечение виноградом в Ялте и вообще в Крыму. – Одесса, 1887. – С. 166.
2. Шольц Е.П., Пономарев В.Ф. Технология переработки винограда. – М.: Агропромиздат, 1990. – 447 с.
3. Трошин Л.П. Ампелография и селекция винограда. – Краснодар: Вольные мастера, 1999. – 133 с.
4. Болгарев П.Т. Виноградарство. – Симферополь: Крымиздат, 1960.
5. Наумова Л.Г. Биохимическая и диетическая характеристика столового винограда // Виноделие и виноградарство. – 2004. – №1. – С. 36–38.
6. Андреева Н.А. Витамины группы фолиевой кислоты. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 67 с.
7. Арасимович В.В. Биохимия винограда в онтогенезе. – Кишинев: Штиинца. – 1975. – 175 с.
8. Валуйко Г.Г. Фенольные вещества винограда и их роль в виноделии: Сб. науч. тр., Т XXXIY // Виноградарство и виноделие, 2003 – С. 80.

УДК 615.012.014

Є.М. Семенишин, В.І. Троцький, Ю.В. Ковальська, П.Й. Шаповал
Національний університет “Львівська політехніка”

ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ В АПАРАТАХ ПЕРІОДИЧНОЇ ТА БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ

© Семенишин Є.М., Троцький В.І., Ковальська Ю.В., Шаповал П.Й., 2008

Виконано дослідження та аналіз механізму та кінетики екстракційного вилучення олії з насіння ріпаку. Розроблено математичні моделі екстрагування, які адекватно описують процес в умовах замкнутого періодичного та безперервного процесу різними розчинниками. Визначено кінетичні коефіцієнти.

Executed researches and analysis of mechanism and kinetics of extraction of butter from raps seed. Developed mathematical models of extracting, which adequately describe a process in the conditions of the reserved batch and continuous process by different solvents. Determined kinetic coefficients.

Постановка проблеми та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Ріпак є цінною та перспективною рослинною сировиною, що широко застосовується в харчовій, фармацевтичній, хімічній та інших галузях промисловості. В умовах України ріпак забезпечує високу врожайність насіння (30 ц/га), яке містить близько 45 % олії та 23 % білку. Особливу цінність і поширене використання має ріпакова олія. Її використовують як якісну харчову олію, яка містить усі фізіологічно важливі кислоти в оптимальному співвідношенні. Незаперечною перевагою ріпакової олії як сировини для одержання біодизелю є екологічна чистота та можливість одержання відновлюваної сировини. З однієї тонни насіння ріпаку можна отримати близько 360 кг олії або 300 кг біодизелю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ріпакову олію одержують методами пресування, екстрагування або їх комбінацією. В процесі механічного пресування в шроті залишається близько 15 % олії. Глибоке вилучення олії можливе у два етапи: механічне пресування насіння і подальше екстрагування олії із одержаного шроту. Технологічна схема екстракційного вилучення олії є складною і непридатною для невеликих підприємств, оскільки обладнання, що застосовується, вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, а традиційні розчинники є вибухо- та пожежонебезпечними. Рациональний вибір розчинника, що поєднує високу селективність, доступність, невисоку вартість, легкість розділення з олією, задовольняє умови пожежо- та

екобезпеки, уможливорює значно спростити вказану технологічну схему та широко застосовувати екстракційний метод, за якого можна досягнути якнайповнішого вилучення олії.

Мета роботи – вивчення кінетичних закономірностей екстрагування олії з насіння ріпаку в умовах періодичного та безперервного процесу та вибір якнайефективнішого розчинника (н-гексан, бутилацетат, хлористий метилен). Розроблення математичних моделей кінетики екстрагування олії з насіння ріпаку в умовах періодичного та безперервного процесу в апараті з мішалкою, визначення кінетичних констант, які необхідні для проектних розрахунків процесу екстрагування олії в умовах виробництва.

Виклад основного матеріалу. Як встановлено попередніми дослідженнями [1], вилучення цільових компонентів з насіння ріпаку екстрагуванням включає як внутрішньомолекулярне перенесення компонентів до поверхні фазового контакту, так і зовнішню дифузію від поверхні фазового контакту до основної маси розчинника. Експериментальні дослідження показали, що процес екстрагування здійснюється із сповільненою в часі швидкістю, що, своєю чергою, зумовлено наявністю двох періодів. Перший період характеризується швидким наростанням концентрації і перебігає за законами зовнішньої дифузії, оскільки значна частина олії розподілена на поверхні частинок. Другий період характеризується сповільненим зростанням концентрації, оскільки доставка цільового компоненту здійснюється до поверхні фазового контакту переважно за рахунок внутрішньої дифузії, яка визначає швидкість процесу на цьому інтервалі часу. Тому загалом процес перебігає за змішаним (внутрішньо- та зовнішньодифузійним) механізмом.

Вивчення кінетики екстрагування здійснювалось з неподрібненими та подрібненими зернами ріпаку. Методика експерименту полягає ось у чому. Наважку насіння ріпаку (подрібненого або неподрібненого) в кількості 100 г засипали в апарат з мішалкою, в який заливали розчинник, попередньо нагрітий до заданої температури, у співвідношенні 1:5. Як розчинник використовували н-гексан, хлороформ, хлористий метилен, чотирихлористий вуглець, бензин БР, бензол та тетрахлоретилен. Досліди виконували за температур: 20, 40, 60 °С для ріпаку за постійної кількості обертів мішалки $n = 120 \text{ об./хв}$. Через певні проміжки часу відбирали проби, які після фільтрації та відгонки розчинника аналізували на вміст олії ваговим методом. Розчинник використовували після відгонки повторно.

Аналіз кінетичних кривих показує, що екстрагування цільових компонентів з неподрібненого насіння перебігає винятково за внутрішньомолекулярним механізмом. Що стосується подрібненого насіння, то цей процес складається з двох періодів: перший характеризується швидким наростанням концентрації і перебігає за законами зовнішньої дифузії, оскільки значна кількість олії розподілена на поверхні частинок. Другий період характеризується сповільненим зростанням концентрації, оскільки доставка цільового компонента здійснюється до поверхні фазового контакту переважно за рахунок внутрішньої дифузії, яка визначає швидкість процесу у цьому інтервалі часу. Отже, аналізуючи отримані кінетичні закономірності, можна вважати, що загалом екстрагування перебігає за змішаним (внутрішньо- та зовнішньодифузійним) механізмом.

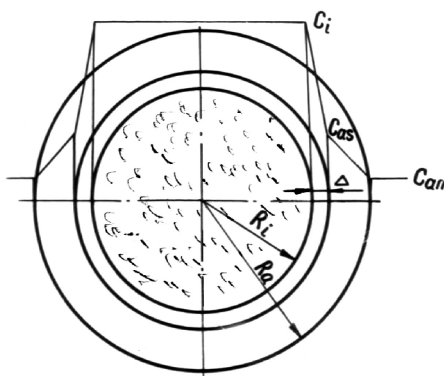


Рис. 1. Модель сферичного зерна ріпаку

Вміст цільових компонентів визначали за допомогою апарата Сокслета. Методика експерименту була такою. У патрон з фільтрувального паперу засипали 32 г подрібненого насіння ріпаку, який поміщали в апарат Сокслета. У колбу апарата заливали 300 мл н-гексану. Процес екстрагування здійснювали протягом 10 годин за температури, близької до температури кипіння розчинника. Колби з олією зважували і за різницею маси порожньої колби і колби з олією визначали масу вилучених компонентів (переважно олії).

Модель кінетики екстракції олії з ріпаку ґрунтується на уявленні, що внутрішній об'єм зерна складається з двох зон з різною масопровідністю (рис. 1)

Згідно з цією моделлю в основу покладено таку систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} -\frac{4}{3}pR_i^3 \frac{dC_i}{dt} = \frac{D_\Delta}{\Delta} 4pR_i^2 (C_i - C_{as}), \\ \bar{C}_a = \frac{1}{2}(C_{as} + C_{an}), \\ \frac{4}{3}p(R_a^3 - R_i^3) \frac{dC_a}{dt} = 4pR_i^2 D_\Delta \frac{C_i - C_{as}}{\Delta} - KC_{as} 4pR_a^2, \\ -D_a \left(\frac{d\bar{C}_a}{dt} \right)_{t=R_a} = KC_{an}, \end{cases} \quad (1)$$

де C_i – концентрація олії в зерні; R_i – радіус сфери, яка містить цільовий компонент з концентрацією C_i ; t – час екстрагування; D_Δ – коефіцієнт стислої дифузії крізь область зародка; Δ – товщина області, в якій розташований зародок; C_{an} – концентрація речовини на границі фазового контакту частинки з розчинником.

Перше рівняння містить зміну маси вмісту цільового компонента в зерні у лівій частині і градієнт концентрації – в правій.

Друге рівняння системи (1) визначає середнє значення концентрації олії назовні зерна.

Третє рівняння системи (1) у лівій частині містить масовміст олії за межами частинки. У правій частині цього рівняння враховується збільшення цільового компонента в розчиннику.

Четверте рівняння системи (1) є краєвою умовою третього роду згідно з класифікацією АВ. Ликова.

Розв'язок системи (1) операційним методом в умовах, коли лімітуючою стадією є дифузія крізь важко проникливу перегородку, дає такий результат:

$$E = \frac{d^3 C_{io}}{C_\kappa} e^{-\frac{3a}{d}t} + \frac{(1-d^3)C_{ao}}{C_\kappa} e^{-\frac{6}{p}t}, \quad (2)$$

який є рівнянням кінетики у вигляді суми двох експонент, у яких показники різко відрізняються:

$$1 - \frac{c}{C_{\max}} = Ae^{-at} + Be^{-bt}. \quad (3)$$

З метою визначення сталих A, B, a, b виконані експериментальні дослідження з вилучення олії з насіння ріпаку за різних умов експерименту (розмір фракцій 0,35, 0,75 і 1,5 мм, температура 20, 40 і 60 °С).

Оброблення даних для рівняння (3) виконували із застосуванням стандартних програм MathCAD – виконання нелінійної регресії загального вигляду, за якої забезпечується мінімальна середньоквадратична похибка апроксимації масиву дослідних даних.

У таблиці зведені шукані коефіцієнти A, B, a, b , що відповідають рівнянню (3) за відповідних технологічних параметрів температури та розміру частинок ріпаку. Виконано порівняння кінетичних кривих, отриманих на основі рівнянь та дослідних даних. Рівняння (3) адекватно описує процес екстрагування, а результати розрахунків, що одержані на основі рівнянь (3), і дослідні дані збігаються.

Зведені шукані коефіцієнти A, B, a, b

Коефіцієнти A, B, a, b , одержані за екстракції н-гексаном з насіння ріпаку залежно від розміру частинок				Коефіцієнти A, B, a, b , одержані за екстракції н-гексаном з насіння ріпаку залежно від температури			
Коеф.	T=40 °C			Коеф.	d _{cp} =1,5 мм		
	d _{cp} =0.35 мм	d _{cp} =0.75 мм	d _{cp} =1,5 мм		T=20 °C	T=40 °C	T=60 °C
A	0,735	0,526	0,441	A	0,431	0,441	0,604
a	11,966	0,376	16,156	a	1,386	16,156	0,3
B	0,265	0,474	0,559	B	0,564	0,559	0,335
b	0,369	147,3	0,214	b	0,141	0,214	25,62

В основу математичної моделі процесу екстракції в апараті безперервної дії покладено систему рівнянь (4), (5), (6). Рівняння матеріального балансу має такий вигляд [2]:

$$W \cdot (C_1 - C_{II}) = - G \cdot \int_0^{\infty} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \cdot e^{-\frac{t}{\bar{t}}} \cdot dt, \quad (4)$$

де W – масова витрата екстрагента, кг/с; C_1 – концентрація цільового компонента в розчині на виході із апарата, кг/кг; \bar{C} – концентрація цільового компонента (олії) у насінні ріпаку, кг/кг; C_{II} – початкова концентрація олії в розчині, кг/кг.

Середній час перебування твердої фази \bar{t} визначається із співвідношення

$$\bar{t} = \frac{G_0}{G}, \quad (5)$$

де G_0 – маса насіння, яким заповнений екстрактор, кг; G – продуктивність екстрактора за твердою фазою, $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$.

Зміна концентрації олії у твердій фазі може бути подана простою експонентою з кінетичним коефіцієнтом – $\mu \left[\frac{1}{\text{с}} \right]$ [1], тобто

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = e^{-\mu t}. \quad (6)$$

Розв'язок системи рівнянь (4), (5) за умови $C_{II}=0$ набуває остаточного вигляду:

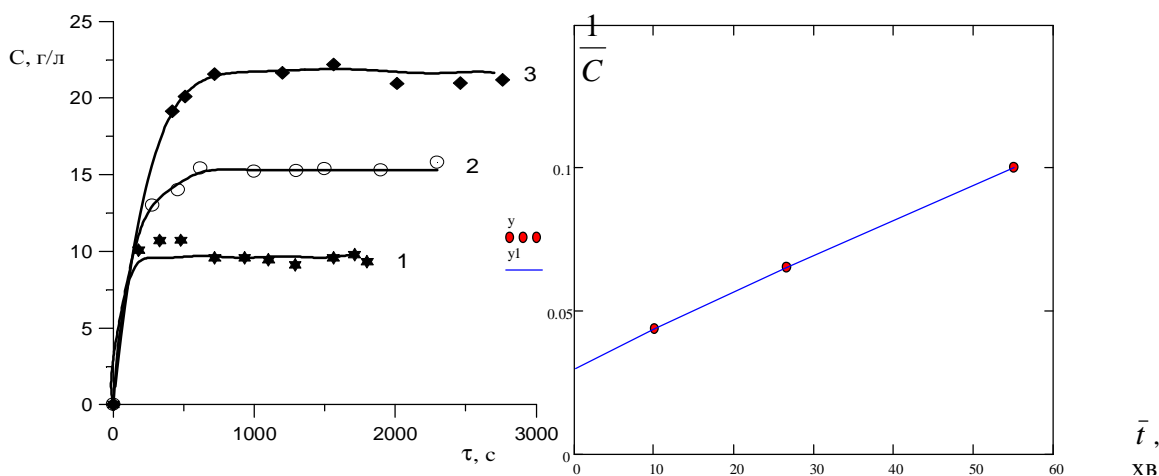
$$\frac{1}{C_1 - C_{II}} = \frac{W}{G_0 \cdot C_0} \cdot \left(\bar{t} + \frac{1}{\mu} \right). \quad (7)$$

Рівняння (7) являє собою рівняння прямої лінії, а кінетичний коефіцієнт μ визначається за відрізком, який відтинає пряма $\frac{1}{C_1} = f(\bar{t})$, за різних співвідношень Т:Р та за відомого середнього часу перебування \bar{t} .

Дослідження кінетики проводилось на експериментальному пристрої, який складався з апарата з мішалкою, електродвигуна, редуктора для забезпечення необхідної кількості обертів, термостата для підтримання постійної температури та пробовідбірників, в які безперервно подавався розчин. Певне співвідношення твердої та рідкої фаз забезпечувалось за допомогою крана та живильника. Дослідження проводились за температури 20 °C. Тверда фаза являла собою насіння ріпаку подрібненого і розсіяного на окремі фракції з середнім розміром зерна $d_{\text{ср}} = 0,75$ мм. Наважку насіння в кожному експерименті зберігали постійною. Як розчинник використовували

н-гексан. Концентрація олії у відібраних пробах визначалась ваговим методом після попередньої фільтрації і відгонки розчинника. Визначення G_0 здійснювалось так. Після досягнення постійної концентрації C_1 на виході з апарата за заданого значення Т:Р процес екстрагування закінчували і отримана суспензія подавалась на фільтр, приєднаний до вакуум-насоса, після чого сушилась до постійної ваги.

Результати досліджень показано на рис. 2 у вигляді функції $C_1 = f(t)$ для заданих співвідношень Т:Р. Оброблення експериментальних даних згідно з рівнянням (7) дало змогу визначити кінетичний коефіцієнт m як відрізок, що відтинається прямою $\frac{1}{C_1} = f(\bar{t})$, на осі ординат за $\bar{t} = 0$ (рис. 3). Визначений в такий спосіб кінетичний коефіцієнт становить $0,03 \frac{1}{\text{хв}}$.



1 – Т:Р=1:20, 2 – Т:Р=1:15, 3 – Т:Р=1:10

Рис. 2. Кінетична залежність $C_1=f(t)$

Рис. 3. Визначення кінетичного коефіцієнта m

Аналіз даних, показаних на рис. 2 і 3, підтверджує відповідність математичної моделі результатам експериментальних досліджень. Наведена математична модель дає змогу передбачити перебіг процесу в реальних умовах безперервного процесу за заданих параметрів моделі m і \bar{t} .

Висновок. Розроблені математичні моделі кінетики екстрагування олії з насіння ріпаку в умовах періодичного та безперервного процесу в апараті з мішалкою. Рівняння (3) і (7) дають змогу прогнозувати зміну концентрації олії на виході з апарата. Необхідний для розрахунку коефіцієнт m є кінетичною характеристикою екстракційного процесу і залежить від структури та ступеня подрібнення сировини, температури, типу та кількості обертів мішалки. Для визначення m необхідна постановка експерименту за описаної в роботі методики. Середній час перебування частинок в апараті \bar{t} визначається витратами розчинника W і твердої фази G і є характеристикою апарата.

1. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І. Апробація математичних моделей для екстрагування олії з насіння амаранту //Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2006. – № 553. – С. 214–217. 2. Semenishyn E., Uglich I., Trotski V., Broda O. Matematyczny model ekstrakcji w aparatach o dzialaniu ciag lym. Materialy: XV OGOLNOPOLSKA konferencja naukowa inzynierii chemicznej i procesowej. – Gdansk, 1995. – III. – S. 71–75.