

КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З НАСІННЯ РИЖІЮ ПОСІВНОГО

© Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Онисько Х.М., 2014

Вивчено кінетику екстрагування олії з насіння рижю, яка може бути використана як сировина для виробництва біодизеля.

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу отримати високоякісну конкурентоспроможну сировину для отримання біодизеля, який відповідав би необхідним стандартам якості.

Ключові слова: кінетика екстрагування, біодизель.

Oil extraction kinetics from false flax (*Camelina sativa*) seeds that can be used as the raw material for biodiesel production has been studied.

Results obtained in experiments enable to receive a high quality competitive raw material for derivation of biodiesel that satisfies the quality standards.

Key words: kinetics of extraction, biodiesel.

Актуальність. Однією із найактуальніших проблем енергетики України є скорочення споживання нафтопродуктів. Одним з основних шляхів скорочення споживання нафтопродуктів в Україні є широке застосування технологій виробництва біодизеля із рослинної олії. Саме тому розвиток виробництва біопалив є надзвичайно актуальним питанням для зміцнення енергетичного сектору України [1].

Найсприятливішим напрямком вирішення проблеми стає використання та пошук відновлюваних джерел енергії, серед яких широкого розвитку набуває виробництво енергоносіїв біологічного походження або біопалива: біодизель, біоетанол, біогаз [2].

Для виробництва біодизеля використовують усі види рослинних олій (соєву, оливкову, соняшникову), але найчастіше ріпакову олію, в якій вміст олії становить 30–35 % [2, 3].

Альтернативність рижю посівного ріпаку ярому – одній з основних культур, яку використовують для виробництва біодизеля, полягає у надзвичайній агроекологічній пластичності до умов вирощування. Адаптивній пластичності рижю ярого сприяють його унікальні біологічні властивості порівняно з іншими ярими олійними культурами. Культура характеризується високою холодо- (насінневий матеріал проростає за температури +1 °C) і посухостійкістю [2].

Проблеми переходу на альтернативні джерела палива викликають необхідність проведення експериментальних досліджень процесів екстрагування цільових компонентів із рослинної сировини з метою інтенсифікації процесу вилучення олії, комплексної переробки сировини, апаратурного вдосконалення процесу тощо.

Сьогодні найпоширенішими методами вилучення олії з рослинної сировини є методи екстрагування та пресування.

Вилучення олії методом екстрагування органічними розчинниками є ефективнішим порівняно з методом пресування, оскільки екстрагування дає змогу вилучити 90–99 % цільового компонента порівняно з 10–15 % під час пресування.

Процеси екстрагування цільових компонентів із рослинної сировини з погляду механізму та кінетики процесу є доволі складним, оскільки проходять за змішаним (внутрішньо- та зовнішньодифузійним) механізмом. Внутрішня дифузія є лімітуючою (найповільнішою) стадією процесу, тому розрахунок процесів екстрагування пов'язаний із проблемами, які виникають під час визначення кінетичних констант [4].

Мета дослідження – вивчити кінетику процесу екстрагування цільових компонентів (олії) з насіння рижю посівного для розроблення теоретичних основ процесу екстрагування.

Методика експерименту полягала у такому: у патрон з фільтрувального паперу засипали 65 г насіння ріжю посівного, подрібненого або неподрібненого, який поміщали в екстрактор 3 апарата Сокслета. Після цього екстрактор з'єднували з колбою 1. Наливали розчинник доти, поки через сифонну трубку він не перелився в колбу 1 і не наповнив її до 2/3 об'єму. Потім до екстрактора 3 приєднували холодильник 4 і через нього для охолодження пропускали потік води. Колбу нагрівали за допомогою термостата 5. Процес екстрагування здійснювали протягом 8 год за температури кипіння розчинника.

Після закінчення процесу екстрагування розчин у колбі відфільтровували на фільтрі Шота під вакуумом, створеним водоструминним насосом. Розчинник відігнали методом простої перегонки з подальшим просушуванням проби до постійної ваги. Колбу з олією зважували і за різницею мас порожньої колби (m_1) і колби з олією (m_2) знаходили масу олії. Вихід олії (η , %) обчислювали за формулою

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100 \%,$$

де m_0 – маса наважки насіння, г.

Для дослідження кінетичних закономірностей вилучення олії з насіння ріжю посівного використовували апарат Сокслета, зображений на рис. 1.

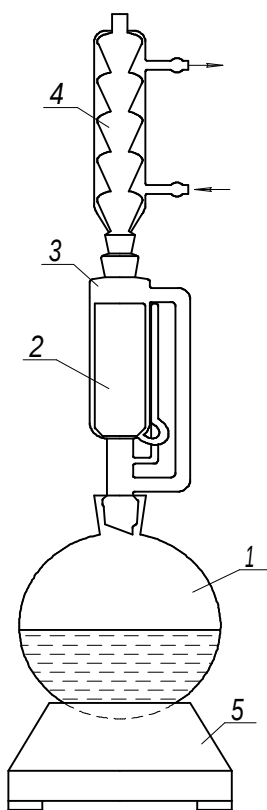


Рис. 1. Схема установки для екстрагування олії з подрібненого насіння ріжю посівного в апараті Сокслета: 1 — круглодонна колба ємністю 500 мл; 2 — патрон із подрібненим насінням; 3 — екстрактор до апарата Сокслета; 4 — зворотний водяний холодильник; 5 — термостат

Експериментальні дослідження кінетики екстрагування проводили за температур кипіння розчинників. Співвідношення твердої і рідкої фаз становило Т:Р=1:7, досліджувана фракція подрібненого насіння з середнім діаметром частинок – $d_{\text{ср}}=0,25$ мм.

На основі експериментів встановлено, що максимальний вихід олії з насіння ріжю посівного становить 42 %.

Відомо, що процес вилучення олії з насіння ріжю відбувається дуже повільно, тому доцільно було б дослідити умови проведення експерименту, які можуть впливати на інтенсивність вилучення олії, а саме: визначення ступеня подрібнення насіння, підвищення температури процесу екстрагування та підбір екстрагента.

З метою вивчення впливу розміру частинок на швидкість процесу екстрагування ми провели експериментальні дослідження в апараті Сокслета.

В експериментальних дослідженнях використовувались фракції подрібненого насіння ріжю з середнім діаметром частинок 0,5, 0,35, 0,25, 0,16 мм. Як екстрагент був використаний хлористий метилен CH_2Cl_2 .

Результати досліджень екстрагування олії з подрібненого насіння ріжю вищевказаних фракцій за температури 40°C показані на рис. 2 та наведені у табл. 1.

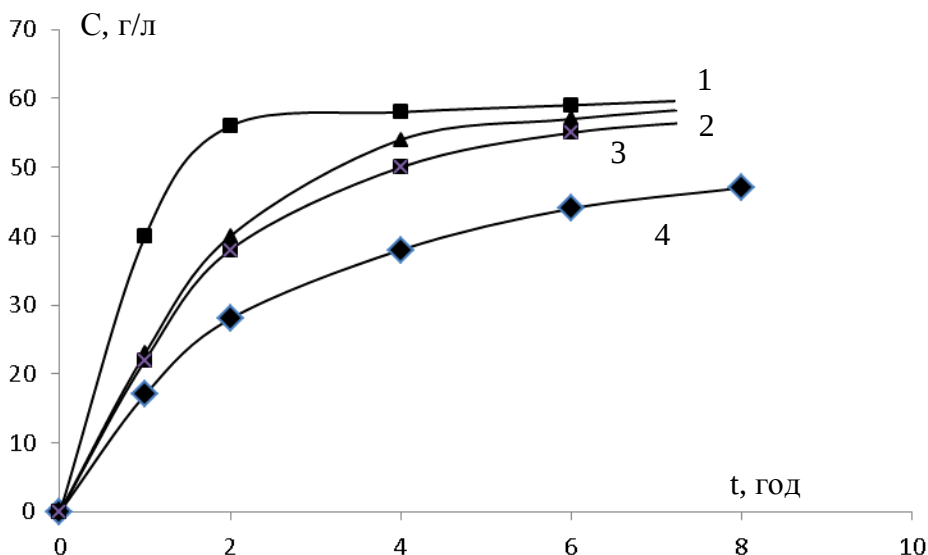


Рис. 2. Залежність $c=f(t)$ екстрагування олії хлористим метиленом із подрібненого насіння ріжю за температури 40°C : 1 – $d_{\text{сер}}=0,16$ мм; 2 – $d_{\text{сер}}=0,25$ мм; 3 – $d_{\text{сер}}=0,35$ мм; 4 – $d_{\text{сер}}=0,5$ мм

Таблиця 1

Концентрація олії, одержаної екстрагуванням із насіння ріжю посівного хлористим метиленом: $T=40^\circ\text{C}$, $T:P=1:7$, г/л

Час, год	$d_{\text{сер}}=0,5$ мм	$d_{\text{сер}}=0,35$ мм	$d_{\text{сер}}=0,25$ мм	$d_{\text{сер}}=0,16$ мм
0	0	0	0	0
1	17	22	23	40
2	28	38	40	56
4	38	50	54	58
6	44	55	57	59
8	47	57	59	60

Аналіз цих залежностей показує, що зменшення розміру частинок позитивно впливає на швидкість процесу екстрагування, де спостерігається швидке наростання концентрації.

Зменшення розміру частинок приводить до скорочення довжини дифузійного шляху у твердому тілі і сприяє прискоренню процесу екстракції за рахунок тієї частини олії, яка розподілена на поверхні частинок у результаті руйнування клітинної структури. Процес перебігає за законами зовнішньої дифузії. Із зростанням ступеня подрібнення зерна від середнього діаметра 0,5 до 0,16 мм за перші дві години експерименту руйнується клітинна поверхня. Однак після двогодинного проведення експерименту швидкість вилучення значно зменшується, оскільки перенесення цільового компонента до поверхні фазового контакту здійснюється за рахунок внутрішньої дифузії.

Отже, в результаті досліджень встановлено, що зменшення розміру частинок подрібненого насіння ріжю позитивно впливає на швидкість процесу, внаслідок збільшення поверхні масоперенесення та руйнування бар'єрів на шляху руху цільового компонента, наближаючи кінетику процесу до зовнішньодифузійного механізму.

До того ж зменшення розміру частинок пов'язане із збільшенням енергозатрат і створює проблеми під час розділення екстракту від шроту. Тому на основі вищевказаних досліджень було прийнято подрібнювати сировину (насіння ріжю) до середнього діаметра $d_{\text{сер}}=0,25$ мм.

Для визначення впливу температури на швидкість процесу екстрагування було проведено експериментальне дослідження кінетики екстрагування в апараті з мішалкою за різних температур (20, 40, 60 °C). Як екстрагент використаний н-гексан.

За результатами досліджень побудовані кінетичні криві, показані на рис. 3 та наведені в табл. 2, екстрагуванням н-гексаном олії з частинок подрібненого насіння ріжю посівного розміром 0,25 мм за різних температур.

Таблиця 2

Концентрація олії, одержаної екстрагуванням із насіння ріжю за $d_{\text{сер}}=0,25$ мм, Т:Р=1:7, н-гексаном, г/л

Час, год	T=20 °C	T=40 °C	T=60 °C
0.5	0	0	0
1	20	25	27
2	29	39	43
3	37	49	53
4	43	52	55
5	48	54	55
6	0	0	0

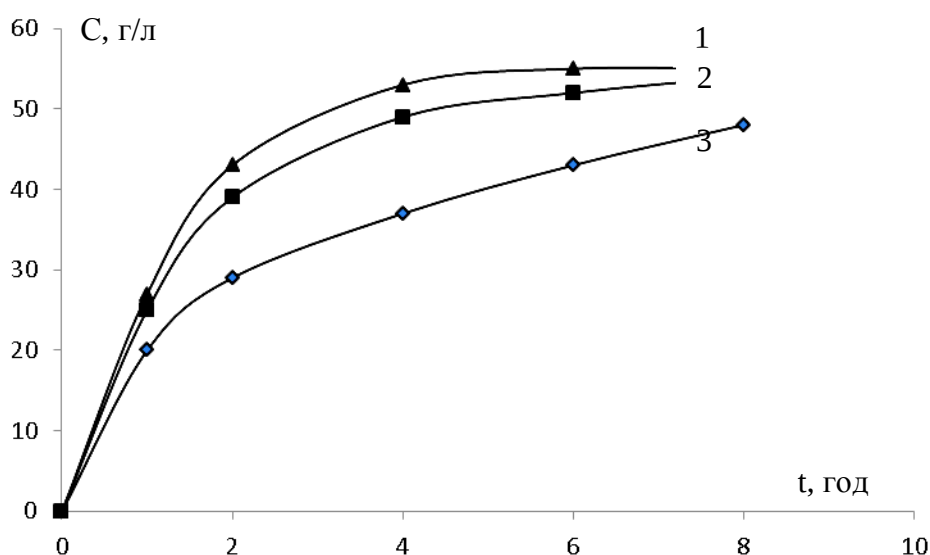


Рис. 3. Залежність $c=f(t)$ екстрагування олії н-гексаном із насіння ріжю за $d_{\text{сер}}=0,25$ мм за різних температур: 1 – 60 °C; 2 – 40 °C; 3 – 20 °C

Як бачимо, з підвищенням температури від 20 до 60 °C швидкість екстрагування олії з подрібненого насіння значно зростає і час екстрагування скорочується з 8 до 4 год. Подальше підвищення температури до 60 °C інтенсифікує процес екстрагування меншою мірою.

Очевидно, зростання швидкості екстрагування за підвищення температури зумовлене збільшенням швидкості внутрішньомолекулярної дифузії за рахунок посилення хаотичного теплового руху молекул дифундуючої речовини, зниженням в'язкості розчинника і олії.

Ефективність виділення цільових компонентів екстракційним методом значною мірою залежить від екстрагента, а саме – від високої розчинної здатності екстрагента і селективності проникнення у матеріал.

З метою виявлення впливу природи розчинника на швидкість процесу екстрагування проведені дослідження кінетики екстрагування різними розчинниками (хлористий метилен CH_2Cl_2 ,

хлороформ CHCl_3 , н-гексан C_6H_{14} , етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в апараті Сокслета в умовах кипіння розчинника. Результати експериментальних досліджень для кожного розчинника за умов кипіння подані у табл. 3 та показані на рис. 4.

Таблиця 3

Концентрація олії, одержаної екстрагуванням з насіння ріжжію різними розчинниками за температури їх кипіння, $d_c=0,25$ мм, $T:P=1:7$, г/л

Час, год	Хлористий метилен CH_2Cl_2 $T_{\text{кип.}}=41^\circ\text{C}$	Хлороформ $T_{\text{кип.}}=67^\circ\text{C}$	н-Гексан $T_{\text{кип.}}=62^\circ\text{C}$	Етанол $T_{\text{кип.}}=79^\circ\text{C}$
0	0	0	0	0
1	30	28	25	13
2	45	43	42	18
4	55	53	50	23
6	57	55	52	27
8	58	57	54	30

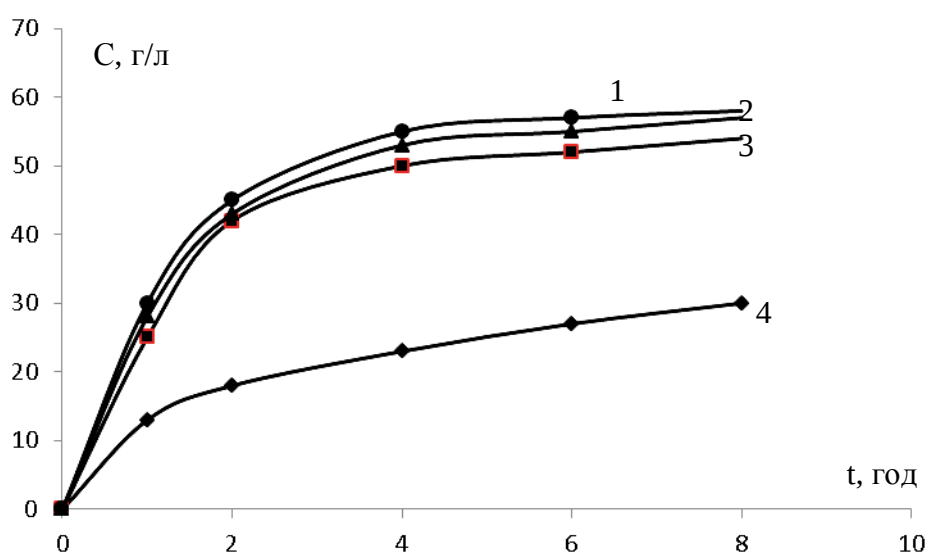


Рис. 4. Залежність $c=f(t)$ екстрагування олії з насіння ріжжію $d_{\text{сер}}=0,25$ мм різними розчинниками за температури їх кипіння: 1 – хлористий метилен ($t_{\text{кип.}}=41^\circ\text{C}$); 2 – хлороформ ($t_{\text{кип.}}=67^\circ\text{C}$); 3 – н-гексан ($t_{\text{кип.}}=62^\circ\text{C}$); 4 – етанол ($t_{\text{кип.}}=78,3^\circ\text{C}$)

З метою запобігання втратам розчинника у процесі відбирання проб в умовах кипіння та інтенсивного випаровування, кожену точку на кінетичній кривій отримували проведенням окремого дослід. В процесі дослідження було встановлено, що повне вилучення олії проходить за 8 год.

Аналіз кінетичних залежностей екстракційного вилучення олії з насіння ріжжію показав, що найбільшою селективною здатністю і проникністю за умов кипіння серед вибраних екстрагентів відзначається хлористий метилен, який за порівняно нижчої температури кипіння має кращий показник вилучення олії.

Отже, на кінетику процесу, окрім природи розміщення цільового компонента у сировині та температури процесу, істотний вплив має й природа розчинника. Оскільки вибрані розчинники відрізняються як діелектричною проникністю, так і температурою кипіння, то для однозначного визначення впливу природи розчинника на цей процес необхідно вивчити екстракцію за однакової температури.

Експериментальні дослідження з використанням вищевказаних розчинників для вивчення кінетики екстрагування олії проводили за температури 40°C з подрібненого насіння ріжжію для фракції $d_{\text{сер}}=0,25$ мм в апараті з мішалкою. Ефективність розчинника оцінювали за ступенем вилучення олії з подрібненого насіння за однакових умов.

Результати досліджень внесені в табл. 4, а на рис. 5 показані кінетичні залежності екстрагування олії вищевказаними розчинниками з подрібненого насіння ріжю для фракції $d_{\text{сеп}}=0,25$ мм за температури 40°C .

Таблиця 4

Концентрація олії, одержаної екстрагуванням із насіння ріжю різними розчинниками:
 $d_{\text{сеп}}=0,25$ мм, $T=40^{\circ}\text{C}$, $T:P=1:7$, г/л

Час, год.	Хлористий метилен CH_2Cl_2	Хлороформ	н-Гексан	Етанол
0	0	0	0	0
1	30	25	17	13
2	45	41	31	18
4	55	53	45	23
6	57	56	51	27
8	58	58	54	30

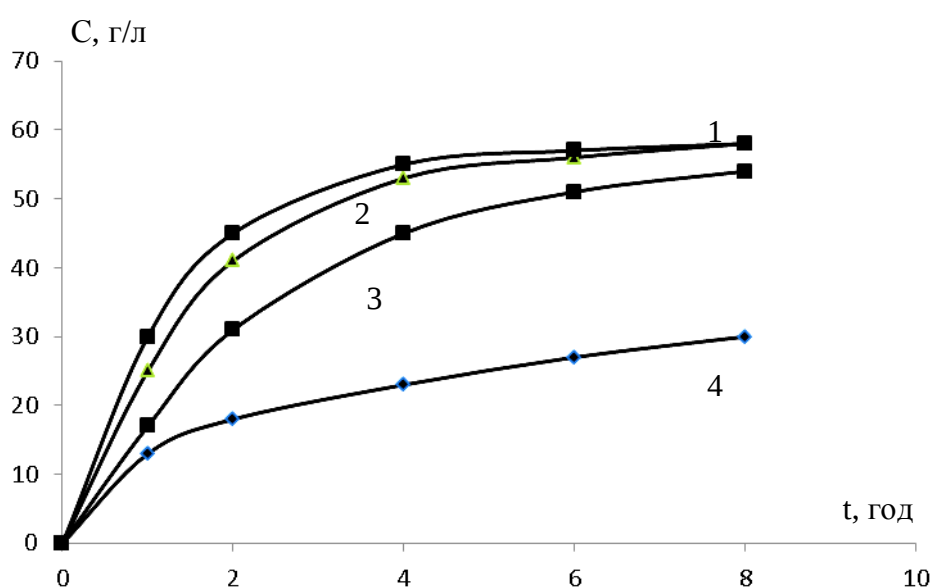


Рис. 5. Залежність $c=f(t)$ екстрагування олії з насіння ріжю за температури 40°C різними розчинниками: 1 – хлористий метилен; 2 – хлороформ; 3 – н-гексан; 4 – етанол

Аналіз кінетичних залежностей показав, що найефективнішим з наведених розчинників є хлористий метилен, який поєднує розчинну і селективну здатність, легкість розділення, доступність та низьку температуру кипіння. За цих розчинників досягається максимальний ступінь вилучення олії – 42 %

Враховуючи вимоги, які висуваються до екстрагентів у виробництві, хлористий метилен є ефективнішим розчинником, аніж хлороформ. Також на відміну від хлороформу хлористий метилен є менш токсичним, з нижчою температурою кипіння, що виключає погіршення якості олії під час відгонки розчинника від олії, має більшу розчинну і селективну здатність.

Висновки:

1. Проведені експериментальні дослідження показали, що процес вилучення олії з подрібненого насіння ріжю відбувається за змішаним (внутрішньо- та зовнішньодифузійним) механізмом.

2. Досліджено, що процес подрібнення насіння ріжю до середнього діаметра $d_{\text{сеп}}=0,25$ мм є найефективнішим. Зменшення розміру частинок $d_{\text{сеп}}<0,25$ мм може призвести до додаткових неефективних енергозатрат та створювати проблеми у процесі відділення екстракту від шроту.

3. Встановлено, що із підвищенням температури швидкість процесу екстрагування зростає приблизно у два рази, його тривалість зменшується за рахунок збільшення дифузії (коефіцієнт внутрішньої дифузії) та зниження в'язкості екстрагента та олії.

4. З досліджених розчинників найперспективнішим є хлористий метилен, який за високих технологічних показників (висока селективність і роздільна здатність) є одночасно нетоксичним, пожежо- і вибухобезпечним.

1. Поліщук В.М. Тваринні та рослинні жири як сировина для виробництва біодизеля (узагальнення досвіду). – Режим доступу до ресурсу: http://www.nbu.gov.ua/portal/chem_biol/nvnapu/2010_144_3/10pvt.pdf. 2. Демидась Г.І. Рижій посівний – олійна культура альтернативна ріпаку ярому для виробництва біодизеля / Г.І. Демидась, Г.П. Квітко, Н.Я. Гетман // Зб. наук. пр. ВНАУ. – Вінниця, 2011. – № 8(48). – С. 3–8. 3. Биодизель из масла рыжика в США. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://bioetanol.ru/biodiesel/news/biodizel_iz_masla_ryzhika_v_ssha/. 4. Семенишин Є.М. Експериментальне визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для умов екстрагування рідких та твердих цільових компонентів / Є.М. Семенишин, Р.В. Стадник, В.І. Троцький // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій // Зб. наук. пр. “Технічні науки”. – Одеса: ОНАХТ, 2010. – Вип. 37, Т. 1. – С. 61 – 65.