

Р.В. Стадник, Є.М. Семенишин, В.І. Федорчук-Мороз,
В.І. Троцький, Ю.Й. Ятчишин
Національний університет “Львівська політехніка”

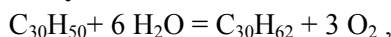
КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З НАСІННЯ АМАРАНТУ ХВОСТАТОГО (*Amaranthus caudatus*) ТА АМАРАНТУ ГІБРИДУ (*Amaranthus hibrydus*)

© Стадник Р.В., Семенишин Є.М., Федорчук-Мороз В.І., Троцький В.І., Ятчишин Ю.Й., 2009

Виконано дослідження кінетики екстракційного вилучення цільових компонентів з рослинної сировини – амаранту мітлистого, хвостатого, щиряці загнутої та амаранту гібриду (*Amaranthus hybridus*), який одержано на кафедрі селекції Харківського аграрного університету ім. В.В. Докучаєва і який внесений до Реєстру сортів України в 1998 році. Вивчено кінетику екстрагування цільових компонентів, передусім олії різними розчинниками (n-гексан, хлористий метилен). Показано вплив температури та розміру зерна на кінетику процесу. Визначено константи, необхідні для прогнозування кінетики у реальних умовах.

Researches of kinetics of extraction exception of special purpose components are executed from the digister of – amaranth mitlystyj, hvostatyj, pigweed recurvate and to the amaranth gibryd (*Amaranthus hybridus*), which was got by the department of selection of the Kharkov Agrarian university by V.V. Dokuchaeva and which is inserted into sorts' Register of Ukraine in 1998. Kinetics of extracting special purpose components was studied mainly butters by different solvents (n-hexane, dichloromethane). Influence of temperature and size of grain is shown on kinetics of process. The constants necessary of prognostication of kinetics in the real terms are defined.

Постановка проблеми. Процеси екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини з точки зору механізму та кінетики процесу є доволі складними, оскільки включають як внутрішню, так і зовнішню дифузію. За останні роки в Україні активно ведуться дослідження з метою промислового вилучення цільових компонентів, а особливо олії з насіння амаранту. Амарантова олія близька за складом до цільових компонентів за лікувальними властивостями до олії обліпихи, однак відрізняється вищим вмістом сквалену і токоферолу (вітамін Е). Цінність сквалену полягає у тому, що він здатний реагувати з молекулами води і виділяти кисень за реакцією



а тому може слугувати джерелом кисню, так необхідного організмові людини. Дослідження, проведені багатьма ученими, дали можливість встановити антиканцерогенний, антимікробний та фунгіцидний ефекти амарантової олії. Тому цільові компоненти широко використовують у медицині, парфумерії, у виробництві продуктів дитячого харчування, в хіміко-фармацевтичній, в хлібопекарній, кондитерській та інших галузях промисловості [1, 2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Беручи до уваги перспективу розробки технології для вилучення олії з насіння амаранту в промислових масштабах, доцільно проводити дослідження для визначення оптимальних умов процесів екстрагування. Існуючі технологічні схеми вилучення олії з рослинної сировини малоефективні, оскільки ґрунтуються на попередньому вилученні олії

методом пресування та подальшого екстрагування залишків зі шроту. Під час пресування у шроті залишається близько 15 % олії. Враховуючи порівняно низький вміст олії в насінні амаранту (5,8–7.5 %), стає очевидним, що найефективнішим є екстракційний метод. Разом з тим слід зауважити, що застосування високих температур з метою інтенсифікації процесу не допустиме, оскільки високі температури зменшують вихід найціннішого компоненту – сквалену. Тому раціональний вибір розчинника, який поєднує високу селективність, невисоку вартість, легкість розділення від олії, низьку температуру кипіння, вибухо- та пожежобезпечність, є важливим завданням. У табл. 1 наведено дані вмісту амінокислот в олії амаранту та обліпихи, а в табл. 2 – дані з ідентифікації сквалену у різних жирах.

Таблиця 1

Вміст амінокислот в олії амаранту та обліпихи

Амінокислота	Амарант	Обліпиха
Лізин	5,2	4,9
Гістидин	3,8	2,2
Сечовина	2,9	1,5
Аргінін	10,6	5,7
Аспаргінова	8,0	5,6
Глютамінова	17,2	10,8
Треонін	3,7	3,6
Мерин	5,7	4,8
Пролін	4,1	5,3
Гліцин	7,3	5,5
Аланін	4,2	7,0
Валін	4,4	6,1
Цистин	1,6	0,7
Ізолейцин	3,9	5,3
Лецин	5,9	4,2
Тірозин	4,1	4,1

Таблиця 2

Ідентифікація сквалену у жирах

Назва жиру	Вміст сквалену в мг на 100 г жиру	Назва жиру	Вміст сквалену в мг на 100 г жиру
Олія какао	Не знайдено	Олія чайного дерева	8–16
Кокосова олія	2	Соняшникова олія	8–19
Лярд	3	Арахісова олія	13–49
Кунжутна олія	3	Кукурудзяна олія	19–36
Льняна олія	4	Мигдалева олія	21
Бавовняна олія	4–12	Ріпакова олія	28
Гірчична олія	7	Жир з печінки тріски	31
Виноградна олія	7	Китовий жир	35
Вершкове масло	7	Рисова олія	332
Яловичий жир	10	Амарантова олія	5600–6100
Соева олія	7–17		
Оливкова олія	136–208		

Мета роботи – вивчити кінетику процесу екстрагування олії з насіння різних сортів амаранту, впливу температури та розміру частинок зерна на кінетику процесу. Оскільки тонко розмелений порошок амаранту гібриду (білого природного кольору) може використовуватись як добавка до хлібопродуктів, то поряд з амарантом диким являє собою зацікавленість дослідження кінетики екстрагування олії з амаранту цього сорту.

Виклад основного матеріалу. Як було показано у повідомленнях [3, 4, 5], вилучення олії з подрібненого насіння амаранту мітлистого, хвостатого та щиріці загнutoї екстрагуванням, включає як внутрішньомолекулярне перенесення цільових компонентів, так і зовнішню дифузію. Експериментальні дослідження, проведені нами, показали, що вилучення олії з неподрібненого насіння відбувається дуже повільно, що зумовлено низькою проникливістю оболонки (шкарлупи) та клітинних мембран, що чинять опір переміщенню цільового компонента в основну масу розчинника. Механізм цього процесу – внутрішньомолекулярний. Для подрібненого насіння 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 до поверхні фазового контакту здійснюється переважно за рахунок внутрішньої дифузії за малих значень градієнта концентрацій внаслідок переходу цільових компонентів у розчин. Тому зменшення розміру зерна подрібненням наближає кінетику екстрагування до умов зовнішньої дифузії.

Що стосується впливу швидкості перемішування на процес масоперенесення, то, як показали експериментальні дослідження, інтенсивність перемішування мало впливає на кінетику процесу, оскільки перший період триває доволі коротко, а в другому періоді процес лімітується внутрішньомолекулярною дифузією. Щодо впливу температури, то результати експериментальних досліджень показують на значне прискорення процесу екстрагування в умовах вищих температур. На рис. 1 показано залежність концентрації від часу екстрагування олії n-гексаном із неподрібненого насіння амаранту хвостатого за різних температур, а на рис. 2 – залежності впливу розміру частинок на кінетику процесу.

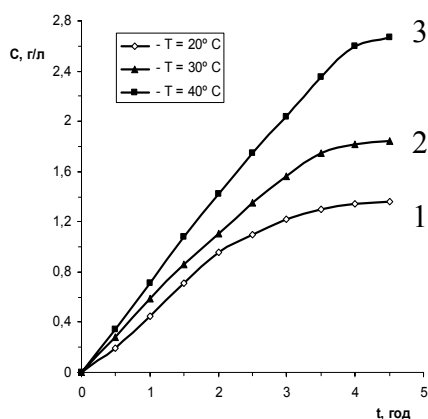


Рис. 1. Залежність концентрації від часу екстрагування олії n-гексаном із неподрібненого насіння амаранту хвостатого за різних температур: 1 – $T=20^{\circ}\text{C}$; 2 – $T=30^{\circ}\text{C}$; 3 – $T=40^{\circ}\text{C}$

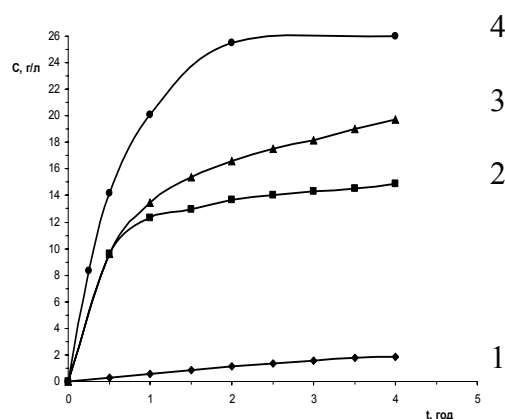


Рис. 2. Залежність впливу розміру частинок на кінетику процесу за $T=30^{\circ}\text{C}$: 1 – неподрібнене зерно амаранту гібриду; 2 – $d_{ср}=0,5$ мм подрібненого зерна амаранту хвостатого; 3 – $d_{ср}=0,25$ мм подрібненого зерна амаранту хвостатого; 4 – суміш подрібненого зерна амаранту гібриду такого складу: $d_{ср}=0,7$ мм–32%; $d_{ср}=0,25$ мм–32%; $d_{ср}=0,08$ мм – 36%

У табл. 3 наведено результати експериментальних досліджень з вилучення олії з амаранту хвостатого, який широко культивується на Волині.

Таблиця 3

Результати експериментальних досліджень

Час, год	$T = 20^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 40^{\circ}\text{C}$		
	неподрібнене	подрібнене		неподрібнене	подрібнене		неподрібнене	подрібнене	
		$d_{ср}=0,5$ мм	$d_{ср}=0,25$ мм		$d_{ср}=0,5$ мм	$d_{ср}=0,25$ мм		$d_{ср}=0,5$ мм	$d_{ср}=0,25$ мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	0,19	8,4	7,5	0,28	9,6	9,6	0,34	10,6	11,6
1	0,45	11,18	10,30	0,59	12,32	13,46	0,71	13,24	15,75

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,5	0,71	12,1	12,3	0,86	12,98	15,4	1,08	15,01	18,7
2	0,96	12,51	13,55	1,11	13,66	16,63	1,42	16,56	20,37
2,5	1,10	12,9	13,9	1,35	14,01	17,5	1,66	17,4	20,37
3	1,22	13,14	14,25	1,56	14,3	18,2	1,98	18,3	20,38
3,5	1,3	13,5	14,5	1,75	14,52	19,0	2,3	19,2	20,38
4	1,34	13,9	14,93	1,82	14,9	19,7	2,65	20,20	20,38

Являє собою зацікавленість у виявленні механізму та кінетики екстрагування з насіння амаранту гібриду (*Amarantus hybridus*), зерна якого білого кольору, що має важливе значення для використання його у хлібопекарській промисловості як корисної добавки.

Проведені нами дослідження з визначення виходу олії з неподрібненого насіння амаранту гібриду показали, що подібно до екстрагування олії амаранту інших сортів, процес перебігає дуже повільно і триває десятки годин. Експерименти проводились в апараті Сокслета за температури 41 °С, а також в апараті з мішалкою. Як розчинник використовували хлористий метилен як найефективніший екстрагент. У результаті екстрагування в апараті Сокслета вдалось вилучити приблизно 7,5 % цільових компонентів протягом 4 год. Вище було зазначено, що за зменшення розмірів зерна менше ніж 0,25 мм процес екстрагування наближає кінетику до зовнішньої дифузії, що сприяє інтенсифікації процесу. Тому дослідження кінетики екстрагування олії з насіння амаранту гібриду проводили з подрібненої суміші складу: $d_{сер} = 0,7$ мм – 32 %, $d_{сер} = 0,25$ мм – 32 %, $d_{сер} = 0,08$ мм – 36 %.

Експерименти з вивчення кінетики екстрагування проводили в апараті з мішалкою за температури 30 °С, а як екстрагент використовували хлористий метилен. Методика експерименту полягала у наступному: насіння амаранту розсіювали на наборі сит до одержання суміші вищевказаних фракцій у кількості 300 г, яку засипали в колбу, попередньо нагріту разом з розчинником у кількості 0,75 л до заданої температури. Досліди проводили за постійної кількості обертів мішалки $n = 500$ об/хв. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу спеціальним пробовідбірником у кількості 20 мл, які після фільтрування і висушування на водоструминному вакуум-насосі аналізували на вміст олії ваговим методом. Експерименти проводили протягом двох годин.

Аналогічні дослідження кінетики проводили в апараті Сокслета за такою методикою: у патрон з фільтрувального поперу засипали 166 г суміші з розмеленого насіння амаранту вказаних вище фракцій, яку помістили в екстрактор апарата Сокслета. Екстрактор з'єднували з колбою, в яку наливали розчинник до 2/3 об'єму колби. Потім до екстрактора приєднали холодильних. Апарат Сокслета помістили у термостат для забезпечення постійності температури.

Кінетичні залежності у вигляді концентрації олії з суміші розмеленого насіння амаранту у часі $c=f(\tau)$ одержували через певні проміжки часу $\tau=0,25; 0,5; 1; 2$ год, що показано на рис. 2 (крива 4).

Кожному відрізку часу відповідало певне значення концентрації. Вихід олії визначали за результатами останньої проби, яка відповідала часу $\tau=2$ год, що становить 6,5 і 7,5 %.

Для оброблення результатів експериментів використано модель [3], яка ґрунтується на припущенні, що олія як цільовий компонент рівномірно розподіляється по об'єму зерна амаранту, весь опір під час екстрагування зосереджений в зовнішній оболонці, а зміна концентрації відбувається тільки у часі.

Рівняння кінетики має такий вигляд:

$$\frac{C_1}{C_k} = 1 - e^{-\mu\tau}, \quad (1)$$

де $\mu = 3 \cdot \frac{K}{R} \cdot \frac{C_n}{C_n - C_k}$, $K = \frac{D_{cm}}{\delta}$ – кінетичний коефіцієнт; C_{II} – початкова концентрація; δ – товщина мембрани; C_K – кінцева концентрація; C_1 – поточна концентрація цільового компонента в розчині; D_{cm} – коефіцієнт стислої дифузії; R – радіус частинки зерна.

Для використання рівняння (1) обробляють експериментальні дані з метою визначення константи μ . Потрібно відмітити, що після визначення μ та за відомих значень розміру зерен R , початкової та кінцевої концентрації олії C_n, C_k можна визначити кінетичну константу K . Отже, μ має певний фізичний зміст, оскільки вказує на вплив на кінетику екстрагування таких параметрів, як розмір частинок та співвідношення $T:P$ у досліді.

Для апробації рівняння (1) використовували експериментальні дані з вилучення олії з насіння амаранту, отримані за різних технологічних умов (розмір фракцій 0,25 і 0,5 мм, температура 20, 30, 40 °С). Дані досліджень за відповідних умов наведено в табл. 3 для амаранту хвостатого. Обробку даних для рівняння (1) виконували із застосуванням стандартних програм MathCAD – виконання нелінійної регресії загального виду, за якої забезпечується мінімальна середньоквадратична похибка апроксимації масиву дослідних даних. Визначені коефіцієнти μ одержані під час екстракції олії з амаранту хвостатого та амаранту мітлистого н-гексаном (табл. 4).

На рис. 3 показано дослідні дані та розрахункову кінетичну криву на основі рівняння (1) для суміші подрібненого зерна амаранту гібриду (*Amarantus hybridus*) ($T = 30$ °С) Коефіцієнт μ , одержаний під час екстракції олії з амаранту гібриду хлористим метиленом, має значення $\mu = 1.451$.

Таблиця 4

Концентрація олії, одержаної екстракцією з насіння амаранту мітлистого (г/л)

Коеф.	T=20 °C		T=30 °C		T=40 °C	
	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм
μ	0,641	0,812	0,726	0,979	0,885	1,167

Концентрація олії, одержаної екстракцією з насіння амаранту хвостатого (г/л)

Коеф.	T=20 °C		T=30 °C		T=40 °C	
	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм	d _{ср} =0.5 мм	d _{ср} =0.25 мм
μ	1,213	1,592	1,081	1,766	1,013	1,628

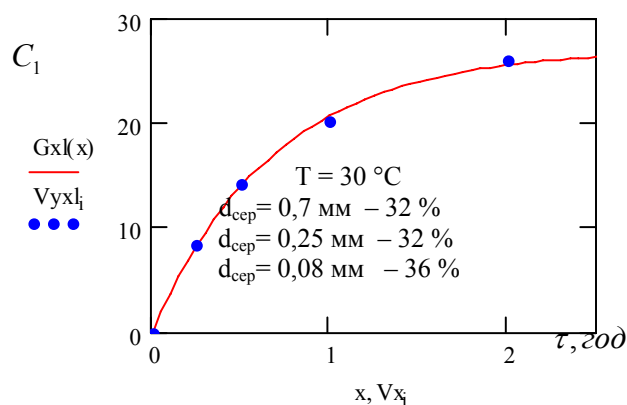


Рис. 3. Кінетична крива $C_1 = f(\tau)$

(точки – дослідні дані, крива – розрахована за рівнянням (1))

Рівняння (1) адекватно описує процес екстрагування, що дає можливість використовувати його для прогнозування кінетики в умовах виробництва.

Зауважимо, що хоча на рис. 2 показані залежності стосуються різних сортів амаранту, однак вони дають можливість оцінити вплив розміру зерна на швидкість процесу екстрагування. Таке порівняння результатів експериментів допустиме, оскільки вказані сорти амаранту характеризуються майже однаковим вмістом олії (7–8 %), а експерименти проводили за однакової температури 30 °С.

Висновки. Досліджено кінетику екстракційного вилучення олії з рослинної сировини родини амарантових (амаранту хвостатого і амаранту гібриду) різними розчинниками (н-гексан, хлористий метилен). У роботі виконано апробацію рівняння кінетики екстрагування (1) та одержано значення коефіцієнта μ , які необхідні для розрахунку кінетики вилучення олії з рослинної сировини родини амарантових.

1. Гопцій Т.И., Лысенко В.Ф. Перспективы использования амаранта в условиях Лесостепи Украины: Тез. докл. 3-й Межд. конф. по селекции, технологии возделывания и переработке нетрадиционных растений». – Алушта, 1994. – С.173. 2. Проць Д.І., Федорчук-Мороз В.І. Визначення жирних кислот у ліпідній фракції рослин родини Амарантових (*Amaranthaceae*) // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2001. – № 426. – С. 219–222. 3. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І. Кінетика екстрагування олії з насіння цириці загнутаї // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2003. – №488. – С.200–205. 4. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук-Мороз В.І., Марушко Л.П. Вивчення властивостей та кінетики екстрагування олії з насіння амаранту мітластого та хвостатого // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2004. – №516. – С.99–103. 5. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Ятчишин Ю.А., Федорчук-Мороз В.І. Властивості, механізм та кінетика екстрагування олії з насіння амаранту // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2008. – №622. – С.80–84.

УДК 66.047

Я.М. Ханик, О.І. Мількович, В.П. Дулеба
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної інженерії

ПРОБЛЕМИ СУШІННЯ ПОЛІАМІДУ-6

© Ханик Я.М., Мількович О.І., Дулеба В.П., 2009

Наведено та проаналізовано кінетичні залежності, а також подано порівняльну характеристику питомих енергетичних затрат під час сушіння поліаміду-6 в умовах щільного шару та конвективного зневоднення.

The kinetic dependencies of polyamide drying in dense layer and convective dewatering conditions have been given and analyzed, and also comparative characteristic of specific energy expenses have been given.

Постановка проблеми. Завдання дослідження – вивчити кінетику сушіння поліаміду-6 у щільному шарі, коли теплоносієм рухається у напрямку поверхні шару – перфорована решітка. За такої організації процесу зневоднення відносна швидкість руху теплоносія біля поверхні теплообміну і масовіддачі є доволі високою, що дає змогу досягти значно більших коефіцієнтів тепло- і масовіддачі, ніж під час використання інших існуючих методів [1]. При цьому питомі енергетичні затрати на зневоднення зменшуються порівняно із сушінням у киплячому шарі чи за конвективного зневоднення.

Відомо, що на переробку поліаміду вихідний матеріал має направлятися сухим, щоб усунути брак виробів, покращити фізико-механічні характеристики, а також для усунення можливої деструкції полімеру.