

Є. М. Семенишин, Т. І. Рymar\*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімічної інженерії,

\*кафедра теплотехніки, теплових та атомних електричних станцій

## ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ТА КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

© Семенишин Є. М., Рymar Т. І., 2017

Досліджено механізм та кінетику екстрагування олії з насіння рослинної сировини органічними розчинниками для різних розмірів зерна. Розглянуто та встановлено найвигідніші умови процесу екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини.

Досліджено вплив ступеня подрібнення сировини на кінетику процесу екстрагування. Встановлено оптимальні умови проведення процесу екстрагування олії. Встановлено межі перебігу процесів екстрагування та розчинення цільових компонентів з пористих структур рослинної сировини, які визначають швидкість усього процесу.

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

Ye. M. Semenyshyn, T. I. Rymar

## INTENSIFICATION OF THE PROCESS AND EXTRACTION KINETICS TARGET COMPONENT FROM PLANT RAW MATERIALS

© Semenyshyn Ye. M., Rymar T. I., 2017

The mechanism and oil extraction kinetics from the seed of plant raw material by organic solvents for the different grain sizes were determined. The most favorable conditions of the process of extraction and dissolution of target components from plant raw material were considered and determined.

The influence of the degree of milling of raw material on the kinetics of extraction process has been researched. Optimal conditions for oil extraction process conduction have been determined. The limits of different target components extraction process from porous structures of plant raw material that determine the speed of the whole process were considered.

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

**Постановка проблеми.** Процес екстрагування у системі “тверде тіло-рідина” застосовується у хімічній, фармацевтичній та харчовій промисловостях, а у деяких із них є одним з основних технологічних процесів. До таких процесів належать: одержання олії з насіння соняшника, ріпака, амаранту, рижю тощо; дубильних та ароматичних речовин з дуба у коньячному виробництві; сірки, озокериту, міді, фероцену з гірських мінеральних порід; мінеральних речовин, вітамінів, білків з пророщеного зерна (солоду) злакових культур (пшениці, вівса, ячменю і кукурудзи тощо).

Виготовлення багатьох видів продукції пов'язано з переробкою сировини рослинного та мінерального походження. Сьогодні процес екстрагування здійснюють за технологіями, що потребують громіздкого і енерговитратного обладнання, значних виробничих площ та затрат праці.

Масообмінні процеси екстрагування цільових компонентів із рослинної сировини з погляду механізму та кінетику процесу є доволі складними, оскільки перебігають як за внутрішньою, так і за зовнішньою дифузією. Внутрішня дифузія є найповільнішою (лімітуючою) стадією, а розрахунок процесів екстрагування ускладнюється визначенням кінетичних констант.

Беручи до уваги перспективу розроблення безвідхідної технології для вилучення олії з насіння рослинної сировини (соняшника, ріпака, амаранту, рижю тощо) у промислових масштабах, важливим завданням є визначення пріоритетних методів інтенсифікації процесу екстрагування з метою одержання максимальної кількості вилучених цільових компонентів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Здійснено аналіз процесів масоперенесення під час екстрагування цільових компонентів з пористих структур з метою встановлення механізму та кінетичних закономірностей процесу екстрагування для його інтенсифікації. Що стосується масообмінних процесів екстрагування цільових компонентів з мінеральної сировини, то механізм та кінетика їх перебігу достатньо широко описані [1, 2].

**Формулювання мети роботи.** Вилучення олії з рослинної сировини у різних галузях промисловості здійснюється переважно двома методами: пресуванням та екстрагуванням. Кожен з цих процесів має свої особливості, переваги та недоліки.

Перевагою методу пресування є простота технології, а недоліком – значні втрати олії з шротом [3]. Перевагою екстракційного методу є високий ступінь вилучення цільових компонентів, однак він вимагає значних витрат, пов'язаних із застосуванням дорогих екстрагентів, та ускладнює технологію. Тому екстракційний метод широко застосовується у харчовій та фармацевтичній промисловостях для вилучення цільових компонентів, вміст яких у рослинній сировині не високий (0,05–3%), порівняно з вартістю.

Вилучення цільових компонентів з рослинної сировини є складним процесом, оскільки наявність слабкопроникної зовнішньої пористої структури призводить до того, що тривалість цього процесу для такої рослинної сировини як насіння амаранту, ріпака, соняшника та інших, становить кілька діб. З цією метою пріоритетним напрямком досліджень є пошук найвпливовіших факторів інтенсифікації внутрішнього масоперенесення.

**Виклад основного матеріалу.** Експерименти, виконані у [4–6] та [7, 8], показали, що вилучення цільових компонентів екстрагуванням відбувається як з внутрішньомолекулярним перенесенням компонентів з середини ядра насіння до поверхні фазового контакту, так і з зовнішньо-молекулярним перенесенням від поверхні фазового контакту в основну масу розчинника. Хоча б обох випадках перенесення речовини з ядра зерна в основну масу рідини є дифузійним, однак механізм цього перенесення є різним. Тому важливим є встановлення найповільнішої стадії, яка визначає швидкість усього процесу. Переважно найповільнішою стадією є внутрішньодифузійне перенесення компонента з капілярів, утворених пористою структурою зерна, яка є бар'єром на шляху дифузійного перенесення цього компонента. Яскравим підтвердженням цього механізму є результати досліджень кінетики процесу екстрагування олії із неподрібненого та подрібненого насіння ріпаку, амаранту, рижю хлористим метиленом, які показані на рис. 1.

Аналіз результатів досліджень кінетики процесу екстрагування олії із неподрібненого та подрібненого насіння (рис. 1) вказує на те, що одним із найвпливовіших факторів інтенсифікації внутрішнього перенесення є подрібнення зерна, метою якого є руйнування бар'єрів проникнення компонента крізь пористий скелет.

Отже, подрібнення рослинної сировини є одним із найефективніших методів інтенсифікації процесу екстрагування, оскільки поряд з руйнуванням бар'єрів на шляху проникнення компонента збільшується поверхня фазового контакту, що сприяє переходу внутрішньодифузійного механізму в область зовнішньодифузійного, у якій гідродинаміка позитивно впливає на швидкість процесу вилучення цільового компонента.

Якщо припустити, що найповільнішою стадією є зовнішня дифузія, то збільшення швидкості циркуляції органічного розчинника повинно збільшувати швидкість вилучення цільового компонента. У протилежному випадку процес екстрагування лімітується внутрішньою дифузією.

Необхідно зазначити, що збільшення ступеня подрібнення насіння хоча і сприяє переходу механізму з внутрішньодифузійної області у зовнішньодифузійну, однак пов'язане із зростанням енергозатрат на реалізацію процесу. Тому виникає необхідність виявлення впливу дисперсності зерна на механізм екстрагування, на основі якого можливо визначити найвигідніші умови подрібнення (рис. 1).

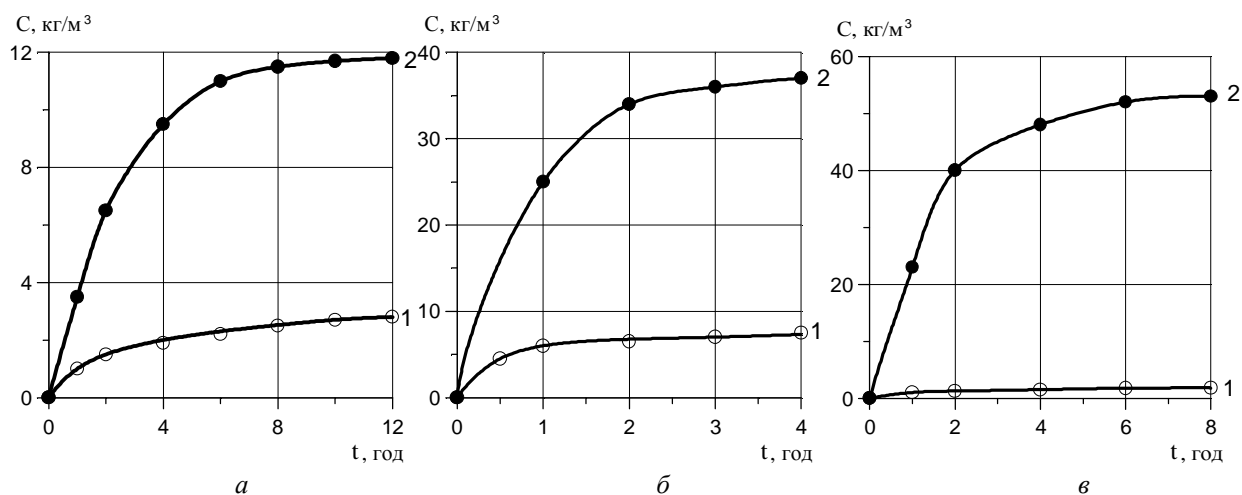


Рис. 1. Кінетичні залежності процесу екстрагування олії хлористим метиленом з насіння амаранту гібриду (а); ріпаку (б); ріжю (в) за температури 30 °С:  
1 – із неподрібненого насіння; 2 – із подрібненого насіння з фракцією  $d_{сер} = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

Для виконання завдань, пов'язаних з вилученням цільових компонентів з пористих структур, важливим є стан цільового компонента у пористій структурі сировини. Цільовий компонент у пористій структурі сировини може знаходитись у рідкій або твердій фазі.

Згідно з теорією гетерогенних процесів рушійна сила, що визначає швидкість процесу екстрагування, визначається різницею рівноважної та робочої концентрацій, або навпаки, залежно від того, яка з цих величин є більшою.

Для гетерогенної системи “тверде тіло – рідина” в умовах екстрагування рівновага настає у тому випадку, коли хімічний потенціал розчиненої речовини дорівнює хімічному потенціалу компонента у пористому твердому скелеті.

Якщо цільовий компонент знаходиться у порах у рідкій фазі, то в умовах рівноваги його концентрація у порах і в основній масі розчинника вирівнюється.

Якщо цільовий компонент знаходиться у порах у твердій фазі, то процес вилучення ускладнюється процесом попереднього його розчинення. У цьому випадку рівновага настає тоді, коли концентрація компонента в основній масі рідин дорівнює концентрації насичення.

У деяких випадках під час екстрагування цільових компонентів, що знаходяться у порах у твердій фазі, за рівноважну концентрацію приймають концентрацію розчину, у якому процес екстрагування зупинився внаслідок недостатньої кількості розчинника для досягнення концентрації насичення.

Наявність порівняно малих розмірів частинок подрібненого насіння у суміші призводить до зміни внутрішньодифузійної кінетики. Очевидно, що зменшення розміру частинок зерна пов'язане з тим, що більша частина цільових компонентів екстрагується за рахунок зовнішньої дифузії, тому у цьому випадку процес передбачає за змішаним механізмом.

Для описання кінетики сумісного процесу екстрагування та розчинення використовуємо рівняння для зовнішньодифузійного екстрагування [2]:

$$1 - j_p = \frac{t}{T_p}, \quad (1)$$

та рівняння для внутрішньодифузійного екстрагування [2]:

$$1 - 3 \cdot j_e^2 + 2 \cdot j_e^3 = \frac{t}{T_e}, \quad (2)$$

де  $j_p$  – безрозмірний радіус в умовах зовнішньої дифузії;  $j_e$  – безрозмірний радіус в умовах внутрішньої дифузії,  $j_e = r/R$ ;  $R$  – радіус подрібненого зерна, м;  $r$  – радіус сфери, обмеженої наявністю цільового компонента у зерні, що відповідає часу  $t$ , м;  $t$  – поточний час, с;  $T_p$  – тривалість повного розчинення цільових компонентів, с;  $T_e$  – тривалість повного вилучення цільових компонентів в умовах екстрагування, с.

Для вивчення кінетики екстракційного вилучення цільового компонента з насіння амаранта гібриду, ріпака та рижю, приймається, що уся маса подрібненої суміші сировини складається з частинок, з яких олія екстрагується за зовнішньодифузійним механізмом –  $M_{01}$ , та частинок, з яких олія екстрагується за внутрішньодифузійним механізмом –  $M_{02}$ . Загальну масу олії, що знаходиться у вихідній сировині, позначимо як  $M_0$ .

Тоді

$$M_0 = M_{01} + M_{02}, \text{ кг.}$$

Відношення  $\frac{M_{01}}{M_0}$  позначимо через  $a$ , з врахуванням якого

$$M_{01} = M_0 \cdot a \text{ та } M_{02} = M_0 \cdot (1 - a). \quad (3)$$

З іншого боку:

$$M_{01} = \frac{p \cdot d^3}{6} \cdot r_0 \cdot n, \text{ кг} \quad \text{та} \quad M_{02} = \frac{4p \cdot R^3}{3} \cdot r \cdot m, \text{ кг}, \quad (4)$$

де  $d$  – діаметр частинок насіння, м;  $r_0$  – густина олії, що знаходиться на поверхні насіння, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – густина олії, що знаходиться у порах насіння, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  – кількість частинок насіння, на поверхні яких знаходиться олія, шт;  $m$  – кількість частинок насіння, у порах яких знаходиться олія, шт.

За такого припущення, кількість олії, що знаходиться у суміші на момент часу  $t$ , визначиться за формулою

$$M_1 = \frac{p \cdot d^3}{6} \cdot r_0 \cdot n, \text{ кг} \quad \text{та} \quad M_2 = \frac{4p \cdot r^3}{3} \cdot r \cdot m, \text{ кг}. \quad (5)$$

Поділивши рівняння (5) на (4) з врахуванням виразу (3), отримаємо

$$M_1 = M_{01} \cdot j_p^3 = M_0 \cdot a \cdot j_p^3, \text{ кг} \quad (6)$$

та

$$M_2 = M_{02} \cdot j_e^3 = M_0 \cdot (1 - a) \cdot j_e^3, \text{ кг}. \quad (7)$$

Масу олії, яка перейшла у розчин екстрагента, за деякий час вилучення  $t$  можна визначити з рівняння матеріального балансу:

$$M = M_0 - (M_1 + M_2) = M_0 \cdot \left[ 1 - a \cdot j_p^3 - (1 - a) \cdot j_e^3 \right], \text{ кг}. \quad (8)$$

З рівняння (1) визначено:

$$j_p = 1 - \frac{t}{T_p}. \quad (9)$$

З рівняння (2) визначено:

$$j_e = \frac{1}{2} \pm \cos \left[ 60^\circ + \frac{1}{3} \arccos \pm \left( 1 - 2 \cdot \frac{t}{T_e} \right) \right], \quad (10)$$

де знак «+» вказує на те, що  $\frac{t}{T_e} \leq \frac{1}{2}$ , а знак «-» - , що  $\frac{t}{T_e} > \frac{1}{2}$ .

Із врахуванням рівнянь (9), (10) та (8), концентрацію олії у розчині екстрагента на момент часу  $t$ , можна визначити:

$$C = \frac{M_0}{W} \cdot \left[ 1 - a \cdot \left( 1 - \frac{t}{T_p} \right)^3 - (1 - a) \cdot \left\{ \frac{1}{2} \pm \cos \left[ 60^\circ + \frac{1}{3} \arccos \pm \left( 1 - 2 \frac{t}{T_e} \right) \right] \right\}^3 \right], \quad (11)$$

де  $W$  – об'єм екстрагента, м<sup>3</sup>.

Рівняння (11) описує кінетику процесу сумісного розчинення та екстрагування за умови, що рушійна сила  $\Delta C$  усього процесу є величиною сталою  $\Delta C = \text{const}$ . Однак варто зауважити, що рівняння (11) може бути використане для прогнозування кінетики екстрагування тільки за відомих значень масової частки олії в сировині  $a$ , вилученої за зовнішньодифузійним механізмом, яка, своєю чергою, залежить від дисперсності та ступеня подрібнення вихідної сировини.

Для визначення межі перебігу процесів сумісного екстрагування та розчинення були виконані дослідження впливу дисперсності, зокрема розміру подрібнення вихідної сировини (насіння амаранту, рижю та ріпака), на масову частку олії  $(1 - a)$ , вилученої за внутрішньодифузійним механізмом, результати якого показані на рис. 2.

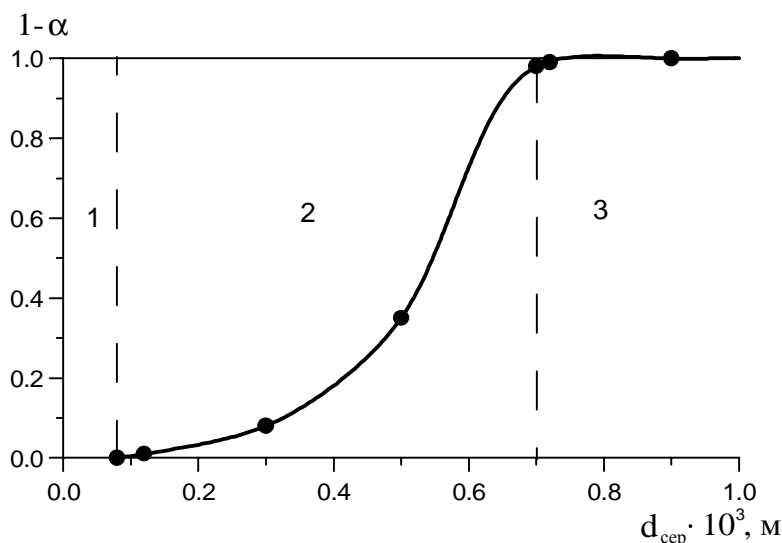


Рис. 2. Вплив розміру подрібнення вихідної сировини на ступінь вилучення олії у вигляді залежності  $1 - a = f(d_{cep})$

Експерименти з визначення межі перебігу процесів сумісного екстрагування та розчинення полягали у такому: насіння рослинної сировини подрібнювали до такого ступеня подрібнення, який відповідав процесу розчинення. Цій умові відповідала фракція подрібненої суміші з розміром зерна  $d_{cep} = 8 \cdot 10^{-5}$  м. Для одержання такої фракції насіння подрібнювали, просіювали на наборі сит у межах 0 – 0,5 мм з подальшим визначенням маси залишку на кожному ситі. Підготовлену в такий спосіб суміш у кількості 75 г з розміром зерен  $d_{cep} = 8 \cdot 10^{-5}$  м засипали в апарат з мішалкою, в який попередньо заливали 0,5 л розчинника, нагрітого до 30 °С. Як розчинник застосовували хлористий метилен. Процес розчинення здійснювали в умовах перемішування за  $n = 2000$  об/хв. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу, фільтрували, розчинник відганяли, а залишок сушили до постійної ваги у сушильній шафі. Масу вилученої олії визначали ваговим методом. Результати експериментів показані на рис. 2.

Аналогічно визначали межу перебігу процесів сумісного екстрагування та розчинення для інших фракцій подрібненого насіння, за якої процес перебігав за внутрішньодифузійним механізмом. Результати експериментів показані на рис. 2.

Із аналізу рис. 2 бачимо, що залежно від розміру подрібнення вихідної сировини, механізм вилучення олії з рослинної сировини може бути різним з характерними трьома областями:

– в області 1 процес перебігає тільки за зовнішньодифузійним механізмом, тобто відбувається процес розчинення, для якого масова частка олії в сировині, вилучена за зовнішньодифузійним механізмом  $a$ , становить 100 %; характерно для частинок зерна розміром  $d_{\text{сер}} < 8 \cdot 10^{-5}$  м;

– в області 2 процес перебігає за змішаним (зовнішньо- та внутрішньодифузійним) механізмом, тобто відбувається сумісний процес розчинення та екстрагування, для якого масова частка олії в сировині, вилучена за зовнішньодифузійним механізмом  $a$ , лежить у межах  $0 < a < 1$ ; характерно для частинок зерна розміром  $8 \cdot 10^{-5} < d_{\text{сер}} < 7 \cdot 10^{-4}$  м;

– в області 3 процес перебігає тільки за внутрішньодифузійним механізмом, тобто відбувається процес екстрагування, для якого масова частка олії в сировині, вилучена за зовнішньодифузійним механізмом,  $a = 0$ ; характерно для частинок зерна розміром  $d_{\text{сер}} > 7 \cdot 10^{-4}$  м.

**Висновки.** Досліджено кінетику масообмінного процесу екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини, аналіз якої вказує на те, що одним із найвпливовіших факторів процесу інтенсифікації внутрішнього перенесення є подрібнення зерна, метою якого є руйнування бар'єрів проникнення компонента.

Запропоновано рівняння для описання кінетики процесу сумісного екстрагування та розчинення, яке справедливе за умови, що рушійна сила  $\Delta C$  усього процесу є величиною сталою  $\Delta C = \text{const}$ . Однак це рівняння може мати розв'язок тільки у тому випадку, якщо є відомими значення масової частки олії в сировині  $a$ , вилученої за зовнішньодифузійним механізмом, яка, своєю чергою залежить від дисперсності, зокрема, від ступеня подрібнення вихідної сировини.

Визначено межі перебігу процесів сумісного екстрагування та розчинення залежно від розміру подрібнення вихідної сировини:

– якщо розмір частинок зерна становить  $d_{\text{сер}} < 8 \cdot 10^{-5}$  м, то вилучення олії відбувається тільки за рахунок процесу розчинення;

– якщо розмір частинок зерна становить  $8 \cdot 10^{-5} < d_{\text{сер}} < 7 \cdot 10^{-4}$  м, то вилучення олії відбувається за рахунок сумісного процесу розчинення та екстрагування;

– якщо розмір частинок зерна становить  $d_{\text{сер}} > 7 \cdot 10^{-4}$  м, то вилучення олії відбувається тільки за рахунок процесу екстрагування.

1. Семеншин Е. М. Кінетика совмесного помола и экстрагирования растворённой серы в производстве полимерной серы / Е. М. Семеншин, Я. В. Мота // Журнал "Химическая технология". – 1983. – № 3. – С. 53 – 54. 2. Семеншин Е. М. О влиянии дисперсной серной руды на механизм извлечения серы / Е. М. Семеншин, Г. А. Аксельруд, Е. Г. Гордиенко // Ж. приклад. хим. – Л., 1978. – Т. LI. – С. 103 – 107. 3. Семеншин Е. М. Екстракційне вилучення олії з метою одержання біопалива / Е. М. Семеншин, В. І. Троцький, Ю. В. Ковальська, Т. І. Рymar // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Теплоенергетика". – 2008. – С. 179 – 185. 4. Семеншин Е. М. Кінетика екстрагування цільових компонентів з пористих структур в протитечійно-ступеневих екстракторах періодичної дії. / Е. М. Семеншин, Т. І. Рymar, Р. В. Стадник // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 6 (125). – С. 3–5. 5. 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. 6. Стадник Р. В. Кінетика екстрагування олії з насіння амаранту гібриду (*Amarantus hybridus*): автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Львів, 2012. – 24 с. 7. Боровков С. О. Інтенсифікація процесу екстрагування рослинної сировини із застосуванням вібраційного впливу: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12. – Донецьк, 2010. – 20 с. 8. Зав'ялов В. Л. Математична модель зовнішнього масообміну при віброекстрагуванні / В. Л. Зав'ялов, В. С. Бодров, Т. Г. Мисюра, Н. В. Попова, Ю. В. Запорожець // Вібрації в техніці та технологіях. – 2011. – № 2. – С. 120–125.