

Запорожець Ю. В.

Зав'ялов В. Л.

Лобок О. П.

**Національний
університет
харчових
технологій**

УДК 536.248.2

ОСОБЛИВОСТІ БЕЗПЕРЕРВНОГО ВІБРОЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЮВИХ КОМПОНЕНТІВ З ХМЕЛЬОВОЇ СИРОВИНИ

Применение технологической воды в качестве экстрагента при производстве хмелевых экстрактов становится возможным при использовании виброэкстракторов непрерывного действия, у которых подведение энергии к взаимодействующим фазам осуществляется через вибротранспортирующие устройства специальной конструкции.

В аппаратах такого типа наложение поля низкочастотных механических колебаний на взаимодействующую среду является эффективным средством создания необходимой гидродинамической обстановки и достаточно мощным источником интенсификации процесса экстрагирования.

Исследовано структуру хмелевого сырья при воздействии низкочастотных механических колебаний на целостность и состояние растительной клетки.

Установлено, что знакопеременное механическое воздействие на морфологические части хмеля способствует процессам извлечения и изомеризации его горьких веществ.

Представлено математическое описание процесса извлечения целевых компонентов, а также его аналитическое выражение которое можно использовать для оценки массопереноса при экстрагировании.

Application of technological water as an extractant at the production of hops extracts becomes possible together with the continuous action vibroextractors, in which energy input to the interacting phases is carried out through the vibrotransportig devices of a special type.

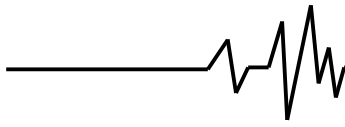
In such type of machines imposing of the low frequency mechanical vibrations on media which interact is an effective method of necessary hydrodynamic environment generation and powerful enough source of extracting process intensification.

The structure of hops raw material influenced by the low frequency vibrations, its integrity and state of vegetable cage have been studied.

It has been determined that interchangeable mechanical action upon the hops morphological parts helps extraction processes along with the isomerisation of its bitter substances.

A mathematical description of exception process of target components and is analytical form is presented. It can be used for the evaluation of mass-transfer at extracting, and also the level of mass-transfer at each of its stages.

Рациональне використання хмельової визначається досконалістю екстракційного сировини при виробництві екстрактів обладнання, як фактора, що забезпечує



необхідну ступінь вилучення цільових компонентів та якість екстракта.

У сучасному виробництві екстракти хмелю — це продукти, отримані шляхом екстрагування хмельових шишок певним розчинником з різною здатністю вилучення складників, як за якістю так їх за кількістю. Так, найбільша кількість гірких речовин (25 %) вилучається метанолом, а найменша — ізооктаном і пентаном. Метанол вилучає з хмелю також ряд сторонніх речовин. Найбільше баластних складників вилучається ізооктаном, пентаном, гексаном і петролейним ефіром. Тут слід звернути увагу на коштовність екстрагента та спосіб вилучення.

Крім того багато застосовуваних за кордоном розчинників є токсичними речовинами, причому не виключена можливість попадання їх в товарне пиво. Так, метилхлорид і трихлоретилен в процесі кип'ятіння з суслом утворюють токсичні, низьколеткі продукти. Не в усіх країнах також існують жорсткі обмеження відносно вмісту в хмельових екстрактах залишкового розчинника. Наприклад, у США дозволеним є наступний їх вміст, %: метанол — 2,2; метилхлорид — 2,2; ізопропіловий спирт — 2,0; н-гексан — 2,2; бензол — 0,001 [1]. Тому актуальним є можливість використання таких типів розчинників, які не містять токсичні речовини, що дозволить застосовувати хмельові екстракти в більш широких масштабах. Останнім часом все більшого розповсюдження набуває спосіб одержання хмельових екстрактів із застосуванням спирту ректифікату міцністю 96% як розчинника. При цьому забезпечується загальний вихід хмельових смол — 92%, α -кислот — 86-90% [1]. Тому і стає зрозумілим безпечність та рентабельність використання водних екстрактів, але їх можливо отримати при інтенсивних способах вилучення цільових компонентів.

Проте основні способи екстрагування на сьогоднішній день не можуть забезпечити ринок необхідною кількістю товарних екстрактів, тому в останній час розробляються нові способи інтенсифікації процесу екстрагування.

У зв'язку з цим заслуговують на увагу віброекстрактори неперервної дії, в яких підведення енергії до взаємодіючих фаз здійснюється через вібротранспортувальні пристрої [4]. В апаратах такого типу накладання

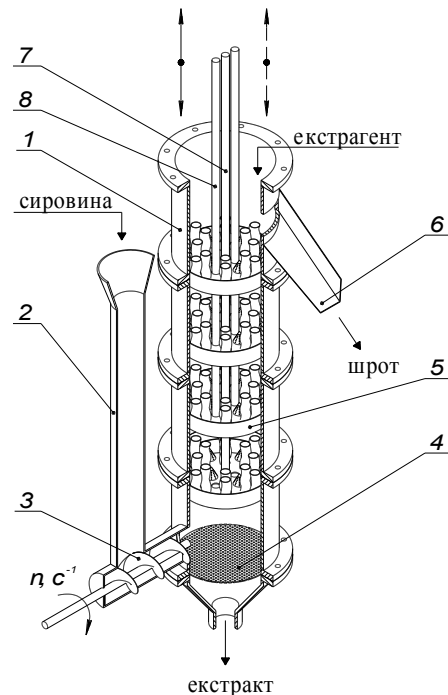


Рис. 1. Вібраційний екстрактор: 1 — царга; 2 — завантажувальний пристрій з воронкою; 3 — шнек; 4 — фільтрувальна решітка; 5 — транспортувальна тарілка; 6 — лоток; 7, 8 — штоки

поля низькочастотних механічних коливань на середовища, що взаємодіють є ефективним засобом створення необхідної гідродинамічної обстановки та досить потужним джерелом інтенсифікації процесу екстрагування [5].

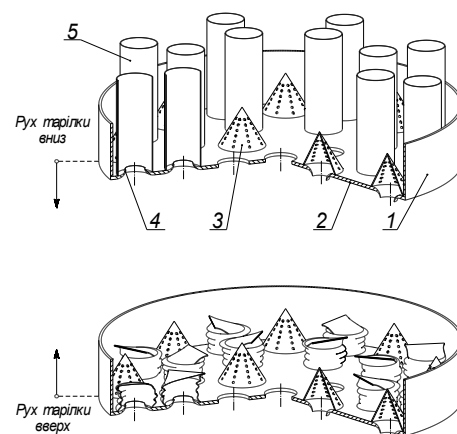


Рис. 2. Вібротранспортувальний пристрій: 1 — борт; 2 — тарілка; 3 — фільтрувальний елемент; 4 — сопло; 5 — гнучкий патрубок

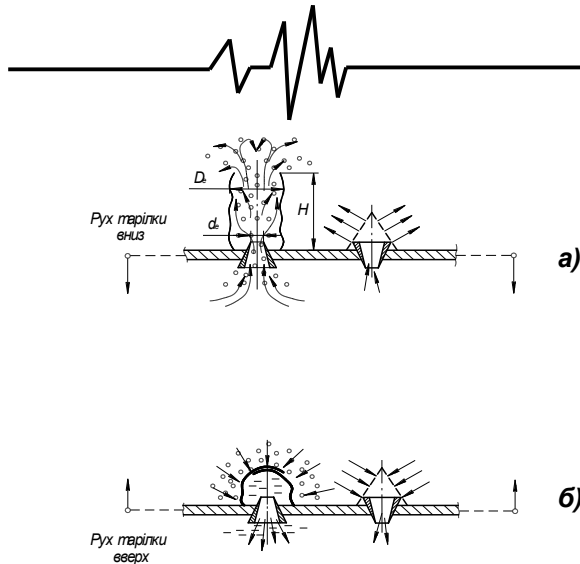


Рис. 3. Схема руху потоків:
а) переток середовища у бік твердої фази;
б) рух середовища в період фільтрування екстрагента

При зворотно-поступальному русі тарілок (рис.2, 3) на взаємодіючі фази діють коливальні імпульси тарілок та турбулентні пульсуючі струмені, що генеруються в соплових каналах, які оновлюють поверхню контакту фаз та забезпечують їх протитечійне розділення.

Для визначення оптимальних конструктивних параметрів вібротранспортного пристрою були проведені дослідження залежності продуктивності віброекстрактора Q від кількості транспортувальних елементів n . Отримані результати свідчать про те, що продуктивність суттєво збільшується для тарілок з 16 транспортувальними елементами і подальше збільшення їх кількості не дає суттєвого впливу.

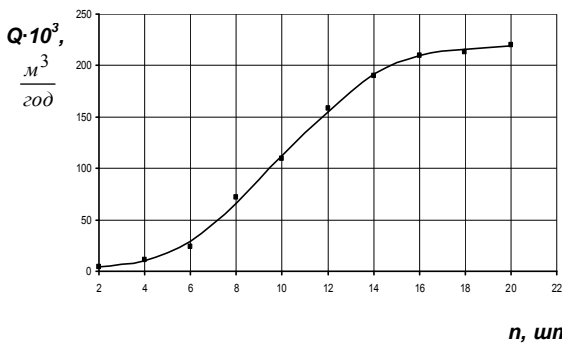


Рис. 4. Залежність продуктивності віброекстрактора від кількості транспортувальних елементів вібротранспортного пристрою при $A = 10,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $f = 2,7 \text{ Гц}$

Слід зазначити, що на сьогодні використання апаратів з вібруючою насадкою для перероблення хмелевої сировини

стримується недостатньою вивченістю їх гідродинамічних особливостей роботи, масообмінних характеристик, та впливу на процес будови і складу хмелевих шишок.

У зв'язку з цим було досліджено структуру хмелевої сировини під час впливу низькочастотних коливань на цілісність і стан рослинної клітини.

Відомо, що складний процес екстрагування цільових компонентів із шишок хмелю суттєво гальмується через надзвичайно високу еластичність і міцність структурних елементів клітин шишки. Отже, механічне руйнування морфологічних частин хмелю має сприяти процесам вилучення та ізомеризації його гірких речовин.

Структура хмелевої сировини досліджувалась за допомогою мікроскопа МБИ – 15 при 30-кратному збільшенні, під час впливу інтенсивних низькочастотних механічних коливань на цілісність і стан клітин. Досліди проводили на пілотному віброекстракторі неперервної дії рис.1 [4]. Амплітуда коливань вібротранспортувальної системи складала $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, частота — 3 Гц. Результати, наведені на фото 1, 2, 3, 4, 5, свідчать про те,

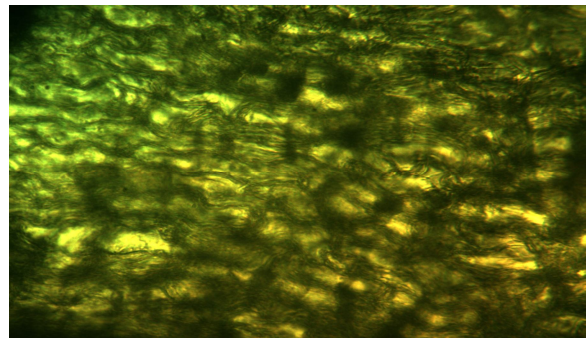


Фото 1. Вихідна сировина

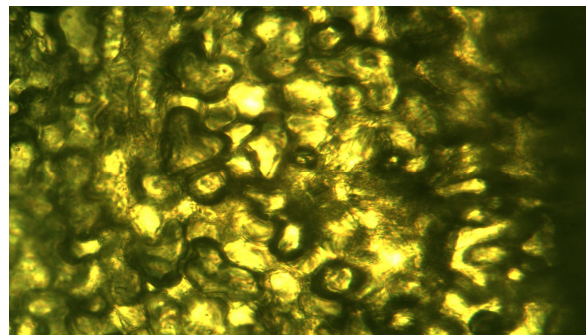


Фото 2. Рівень 1-ї тарілки

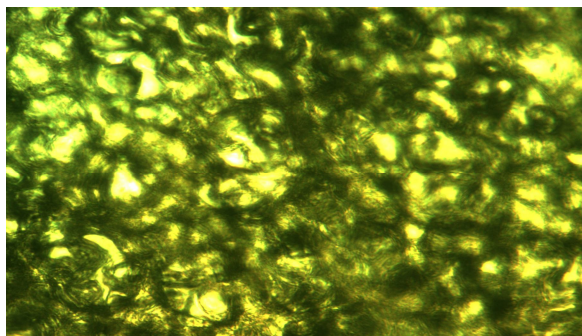
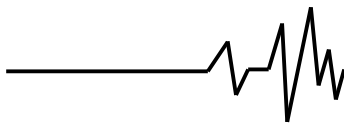


Фото 3. Рівень 2-ї тарілки

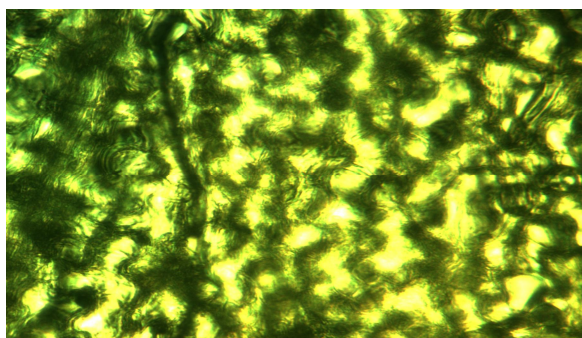


Фото 4. Рівень 3-ї тарілки

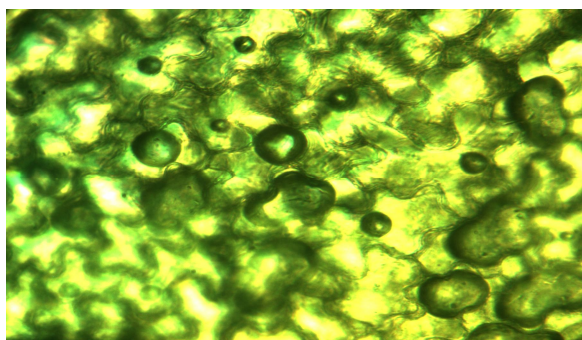


Фото 5. Рівень 4-ї тарілки

що вже протягом 60 хв. (на рівні 4-ї тарілки) відбувається практично повна руйнація найбільш міцної структури шишки — пелюстків. Відповідно такий режим є цілком достатнім для фізичного розпаду інших морфологічних частин, в першу чергу, так званої, хмельової муки — крихких зерен лупуліну. Фізичне порушення цілісності цих елементів обов'язково супроводжується переходом у рідку фазу та хімічними перетвореннями альфа-кислот в ізо-альфа-кислоти шляхом ізомеризації. Отримані результати узгоджуються з проведеними раніше системними і ґрунтовними дослідженнями українських і російських вчених щодо впливу інтенсивного перемішування хмельової суспензії на швидкість переходу гумулоу в розчинний ізогумулон [3].

Величину гіркоти хмелю і рідкої фази — екстрагенту визначали спектрофотометричним методом в одиницях ЕВС (Європейської пивоварної конвенції).

Метод полягає в екстрагуванні ізогумулоу ізооктаном та вимірюванні оптичної густини витяжки на спектрофотометрі, в ультрафіолеті з характеристичною довжиною хвилі 275 нм.

Для аналізу відбирали 10 см³ підготовленого екстракту і переносили в циліндр, куди додавали 1 см³ розчину соляної кислоти концентрацією 3 моль/дм³ і 20 см³ ізооктану. Після відстоювання 1 год відбирали частину ізооктанового шару таким чином, щоб не потрапила емульсія, і переносили у кювету. В другу кювету наливали чистий ізооктан. Вимірювання оптичної густини при довжині хвилі 275 нм виконували на спектрофотометрі.

Величину гіркоти (ВГ) розраховують за формулою:

$$ВГ = D_{275} \cdot 50,$$

де D_{275} — оптична густина при довжині хвилі 275 нм.

Таблиця 1
Величина гіркоти етанольного екстракту в залежності від часу екстрагування

Тривалість екстрагування, хв.	10	20	30	40	50	60
Величина гіркоти, од. ЕВС	21	24,9	32,7	39,5	33	28,7

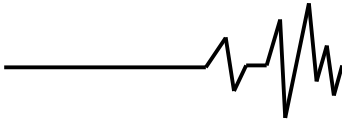
Розбіжність між результатами двох визначень, отриманих для тієї ж самої проби при довірчій ймовірності $P = 0,95$, не перевищувала 1,2 мг/дм³. Методика розрахована для визначення гіркоти при досить помірній величині.

Екстракти ж можуть бути концентровані, тобто мати ВГ 70...100 і більше одиниць в залежності від співвідношення хміль: екстрагент. Тому їх доцільно розбавляти для визначення високих значень ВГ.

Проведені експерименти і розрахунки показують, що найточніші результати дає аналіз, якщо вміст ізо-альфа-кислот в дослідній пробі дорівнює 25...40 одиниць.

Тому метод визначення ВГ доцільно модифікувати внесенням уточнення щодо попереднього розбавлення відповідно в 2...3 рази.

Отримана в експериментах тривалість оброблення в екстракторі підтверджує результати раніше проведених досліджень [2] про закономірність екстремального накопичення ізогумулоу під час оброблення хмелю при кип'ятінні пивного суслу: до 60-90 хв



зростання, потім зниження через занадто глибоку ізомеризацію і перетворення альфа-кислот у малоцінні речовини, які не визначаються методикою як ізогумулон.

На рис.5 показана динаміка накопичення гірких речовин в екстракті в часі.

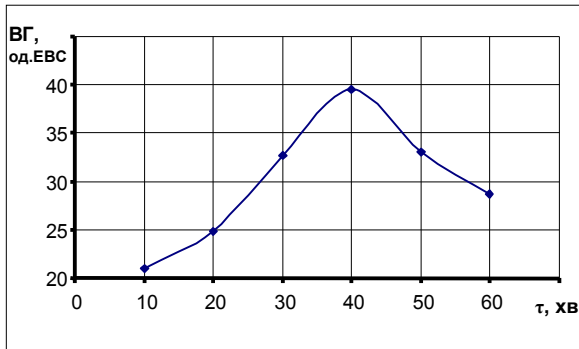


Рис. 5. Динаміка накопичення гіркоти (ВГ) в екстракті в умовах віброекстрагування

З метою інтенсифікації процесу, вибору його методу та апаратурного оформлення необхідно знати механізм самої інтенсифікації, дифузійні властивості рослинної сировини, статику та кінетику процесу на кожному його етапі. Враховуючи реалії неперервного процесу віброекстрагування із рослинної сировини [1] нами пропонується для опису його кінетики наступне рівняння конвективної дифузії, яке враховує особливості масоперенесення речовини на всіх його масштабних рівнях

$$\frac{\partial m_1(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m_1(x,t)}{\partial x^2} - u \frac{\partial m_1(x,t)}{\partial x} + f(x,t), \quad (1)$$

$$\text{де } f(x,t) = k(m^*(x) - m_1(x,t)); \quad (1')$$

$m_1(x,t)$ — маса цільових компонентів (екстрактивних речовин) в екстракті, що змінюється в часі та по довжині апарата;

t — поточний час процесу;

x — поточна координата довжини L робочої частини апарата;

u — швидкість потоку екстрагенту через робочу зону апарата;

$m^*(x)$ — рівноважна концентрація речовини в кожній комірці апарата;

k — коефіцієнт масовіддачі;

D — узагальнений коефіцієнт дифузії речовини.

Складові правої частини рівняння (1) мають наступне тлумачення:

перший доданок описує молекулярне перенесення цільових компонентів в тканині сировини, а також явище турбулентного ефекту на поверхні (турбулентну дифузію). Другий доданок — конвективне перенесення в масштабі апарата і третій — накопичувальна

складова (щільність зовнішніх джерел), що враховує масовіддачу в зоні віброперемішування та в зоні утворення шару сировини (у міжтарілчатому просторі), і не залежить від кількості комірок.

Для розв'язання моделі (1) необхідно додатково задати крайові умови:

— для потоку речовини на вході в апарат (точка подачі екстрагенту):

$$D \frac{\partial m_1(x,t)}{\partial x} = u(m_1(x,t) - \bar{m}_1(t)); \text{ при } x = 0, \quad (2)$$

потік речовини на вході в апарат визначається різницею відповідних концентрацій: $m_1(x,t) - \bar{m}_1(t)$,

де $\bar{m}_1(t)$ — концентрація речовини, що надходить в апарат з вхідним потоком рідини (екстрагентом);

для потоку речовини на виході з апарата:

$$\frac{\partial m_1(x,t)}{\partial x} = 0; \text{ при } x = L \quad (3)$$

оскільки в кінці апарата приток речовини в екстрагент відсутній (різниця концентрацій поточної та рівноважної стабілізується), градієнт концентрації відсутній.

Початковий розподіл концентрації цільового компонента (початкова умова для крайової задачі (1), (2), (3)) матиме вигляд:

$$m_1(x, t_0) = m_1^0(x). \quad (3')$$

Зауважимо, що якщо на вхід апарату подається чистий екстрагент, то $\bar{m}_1(t) = 0$; якщо ж в початковий момент часу речовина в апараті відсутня, то $m_1^0(x) = 0$.

Виходячи з матеріального балансу припускаємо, що кількість речовини в рідині та твердій фазі незмінна, тобто

$$m_1(x,t) + m_2(x,t) = \text{const} \text{ при } t \geq t_0, \quad (4)$$

де $m_2(x,t)$ — маса цільових компонентів (екстрактивних речовин) у твердій фазі.

Оскільки умова (4) виконується для всіх $t \geq 0$, то отримуємо:

$$m_1(x, t_0) + m_2(x, t_0) = m_1^0(x) + m_2^0(x), \quad (5)$$

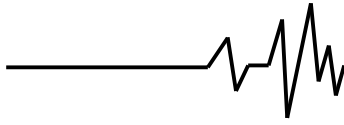
де $m_1^0(x), m_2^0(x)$ — відповідно кількість речовини в рідкій та твердій фазі на початку процесу.

Або, враховуючи (4) та (5), одержимо:

$$m_1(x,t) + m_2(x,t) = m_1^0(x) + m_2^0(x). \quad (6)$$

Якщо в (6) перейти до границі при $t \rightarrow \infty$, то отримаємо:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} m_1(x,t) + \lim_{t \rightarrow \infty} m_2(x,t) = m_1^0(x) + m_2^0(x). \quad (7)$$



Введемо позначення $\lim_{t \rightarrow \infty} m_1(x, t) = m^*(x)$ та $\lim_{t \rightarrow \infty} m_2(x, t) = m^*(x)$, де $m^*(x)$ — рівноважна концентрація цільових компонентів по всій довжині апарата.

Тоді з (7) матимемо $m^*(x) + m^*(x) = m_1^0(x) + m_2^0(x)$ або $2m^*(x) = m_1^0(x) + m_2^0(x)$, звідки $m^*(x) = \frac{1}{2}(m_1^0(x) + m_2^0(x))$.

Використовуючи метод розподілу змінних, розв'язок моделі (1)-(3) можна представити в наступному аналітичному вигляді:

$$m_1(x, t) = \int_0^L G(x, \zeta, t) \times m_1^0(\zeta) d\zeta + \int_0^t \int_0^L G(x, \zeta, t - \tau) \times k \times m^* \times d\zeta d\tau + u \int_0^t G(x, \zeta, t - \tau) \overline{m}_1(\tau) d\tau,$$

де ζ — змінна інтегрування по просторовій координаті;
 τ — змінна інтегрування по часовій координаті;

$$G(x, \zeta, t) = e^{\frac{u(x-\zeta)}{2D} - k + \frac{u^2}{4D} t} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} J_n(x) J_n(\zeta) e^{-D\mu_n^2 t}$$

— функція Гріна, в якій $J_n(x) = \cos(\mu_n x) + \frac{u}{2D\mu_n} \sin(\mu_n x)$ — власні функції;

$B_n = \frac{L}{2} + \frac{u}{2D\mu_n^2} 1 + \frac{L}{4} \frac{u}{D}$ — постійні коефіцієнти ряду;
 μ_n — додатні корені характеристичного (трансцендентного) рівняння:

$$\frac{tg(\mu L)}{\mu} = \frac{4Du}{4D^2\mu^2 - u^2}. \quad (8)$$

Виконавши заміну $\lambda = \mu \times L$ (де λ — безрозмірна величина), перетворимо це рівняння до виду;

$$\frac{tg\lambda}{\lambda} = \frac{4DuL}{4D^2\lambda^2 - u^2L^2} \text{ або } \frac{tg\lambda}{\lambda} = \frac{4D\alpha}{4\lambda^2 - \alpha^2}$$

де $\alpha = \frac{uL}{D}$ — критерій Пекле.

Представлений математичний опис процесу вилучення цільових компонентів із рослинної сировини та аналітичний вигляд його можна використати для оцінення масообміну при екстрагуванні, а також рівень масоперенесення на кожному з його етапів.

Література

1. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов. – Житомир: Полесье, 2001. – 385с.
2. Мелетьев А.Е., Михненко Т.А., Семенова Т.И. Влияние хмеля на режим охмеления суслу и качество пива // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1986. – № 5. С. 6-8.
3. Хмель и хмелевые препараты в пивоварении / И.С. Ежов, И.Г. Рейтман, З.Н. Аксенова и др. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 168 с.
4. Наукові праці НУХТ №12.
5. Пат. на кор. мод. 27705 України, В 01 D 11/02. Вібраційний екстрактор / Зав'ялов В.Л., Запорожець Ю.В., Бодров В.С. – 2007, Бюл. №18. – 2007.