

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Безденежних Лілія Андріївна

УДК 665.347.8

**ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ
З ВИКОРИСТАННЯМ МОДИФІКОВАНОГО АДСОРБЕНТУ НА ОСНОВІ
СОНЯШНИКОВОГО ЛУШПИННЯ**

**Спеціальність 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел
та парфумерно-косметичних продуктів**

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Харків – 2005

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Кременчуцькому державному політехнічному університеті Міністерства освіти і науки України, м. Кременчук

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор

Мельник Анатолій Павлович,

Національний технічний університет “Харківський
політехнічний інститут”, професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти : доктор технічних наук, професор

Мельников Костянтин Олексійович,

Дніпропетровський державний аграрний університет

Міністерства аграрної політики України,

професор кафедри хімії

кандидат технічних наук

Любченко Владислав Владиславович,

Інститут сільського господарства Полісся УААН, м. Житомир,

завідувач лабораторії переробки хмелю та інших культур

Провідна установа : **Національний університет харчових технологій**

Міністерства освіти і науки України, м. Київ

Захист відбудеться “ 3 ” березня 2005 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: Україна, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий “ 28 ” січня 2005 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. У технології рафінації соняшникової олії особливе місце визначено адсорбційному очищенню, яке дозволяє значно знизити вміст розчинених у рослинних оліях речовин – пігментів, висків, залишків фосфоліпідів, а також мила, продуктів окислення (первинних та вторинних), іонів металів і таким чином значно підвищити якість олії та покращити її подальшу переробку.

Ефективність адсорбційного очищення в значній мірі визначається вибором адсорбенту. Для очистки олій та жирів використовуються кислотно-активовані відбільні глини (бентоніт або монтморилоніт), активоване вугілля та силікатні адсорбенти. Проте технологічні можливості при виборі типу адсорбенту обмежені. Наприклад, активоване вугілля потребує складних процесів регенерації, має високу вартість. Природні алюмосилікати монтморилонітової групи більш доступні та мають відносно просту технологію активації, але дія високих температур під час відбілювання негативно впливає на якісні показники рослинної олії. Використання аморфних силікагелів також обмежується відносно високою вартістю.

В Україні в теперішній час відсутнє вітчизняне виробництво адсорбентів природного походження, що спонукає підприємства використовувати ефективні, але дорогі зарубіжні адсорбенти, наприклад, “Трисіл-300”, “Фумонд”, “Фильтрон”, “Тонсил” та ін.

Одним із відходів олійно-видобувного виробництва є соняшникове лушпиння, адсорбційна здатність якого визначається його природою. Нажаль, сьогодні в основному лушпиння використовується як паливо.

Складною технологічною задачею рафінаційного виробництва (за умови проведення лужної рафінації) залишається утилізація соапстоків, де технологія адсорбційної обробки досі не застосовувалась.

Таким чином, розробка ефективного і недорогого вітчизняного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння та ефективної технології адсорбційного очищення соняшникової олії та відходів її рафінації є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екології Кременчуцького державного політехнічного університету в рамках прикладних робіт Міністерства освіти і науки України, ДР № РК 0196U023548, договорів про творчу співпрацю між Кременчуцьким державним політехнічним університетом і КП “Кремінь” та ТОВ ім. Мичуріна, м. Кременчук, в яких здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка науково-обґрунтованої технології очищення соняшникової олії та відходів її рафінації модифікованим адсорбентом на основі соняшникового лушпиння.

Задачі дослідження:

- розробити модифікований адсорбент на основі соняшникового лушпиння шляхом обробки сірчаною кислотою та дослідити його структуру і адсорбційну здатність;
- дослідити вплив технологічних характеристик модифікованого адсорбенту на ефективність очищення соняшникової олії;
- дослідити вплив модифікованого адсорбенту на вилучення жирової фази з соапстоку;
- дослідити технологічні умови очищення промивних вод рафінаційного виробництва модифікованим адсорбентом;
- розробити технологічну схему одержання модифікованого адсорбенту на основі соняшникового лушпиння та визначити технологічні параметри очищення за його допомогою соняшникової олії, соапстоку та промивних вод рафінаційного виробництва.

Об'єкт дослідження - технологія рафінації соняшникової олії.

Предмет дослідження – одержання адсорбенту з соняшникового лушпиння, модифікованого сірчаною кислотою, і технологія адсорбційного очищення соняшникової олії з та жировмістивних відходів її рафінації.

Методи дослідження – фізико-хімічні властивості олії визначались із застосуванням методик аналізу її показників, а саме: кислотного, колірного, пероксидного чисел, кількості фосфатидів та ін.; жирнокислотний склад ацилгліцеринів установлювався методом газової хроматографії метилових ефірів; дисперсність адсорбенту та його пористу структуру методом електронної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

- виявлено залежності між концентрацією сірчаної кислоти, співвідношенням між соняшниковим лушпинням і сірчаною кислотою, температурою, тривалістю взаємодії та адсорбційною ємністю модифікованого адсорбенту;
- визначено технологічні параметри взаємодії процесу отримання адсорбенту;
- визначено геометричні параметри пористої структури адсорбенту;
- визначено технологічні параметри очищення соняшникової олії новим адсорбентом від фосфоліпідів, вільних жирних кислот, продуктів окислення, іонів металів;
- виявлено ефект розкладу мила та вилучення жирової фази дією модифікованого адсорбенту на соапсток;
- виявлено технологічні умови очищення жировмістивних промивних вод рафінаційного виробництва модифікованим адсорбентом.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологію отримання ефективного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння, модифікованого сірчаною кислотою.

Доведено, що даний адсорбент очищає олію від пероксидних сполук, пігментів, іонів металів, фосфоліпідів, а це підтверджує можливість його використання у рафінаційних цехах оліє-жирових комбінатів.

Розроблено технологічну схему вилучення жиру з соапстоку адсорбентом для подальшої утилізації соапстоку.

Доведено можливість застосування адсорбенту для очистки жировмістивних промивних вод рафінаційного виробництва.

Проведені промислові випробування отриманого сорбенту на КП “Кремінь” та ТОВ ім. Ми-чуріна у м. Кременчук, де запроваджено експериментальну установку отримання адсорбенту з лушпиння та установку для відбілювання олії новим адсорбентом.

Особистий внесок здобувача. Наукові результати, які викладено в дисертації та винесено на захист, отримані автором особисто. Серед них: цілеспрямоване виконання дослідження як в експериментальному, так і в аналітичному плані (підбір і аналіз літературних та науково-технічних джерел, виконання експерименту, аналіз одержаних результатів, обробку їх за допомогою статистичного і регресійного аналізу, проведення технологічних та техніко-економічних досліджень).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на Міжнародних науково-технічних конференціях “Проблеми створення нових машин і технологій” (м. Кременчук, 2000, 2001, 2004 рр.), Міжнародній науково-технічній конференції “Екологія і техногенна безпека” (м. Кременчук, 2002 р.)

Дисертаційна робота в повному обсязі була розглянута на засіданні кафедри екології КДПУ (2004 р.) та на науковому семінарі кафедри технології жирів НТУ ”ХПІ” (2004 р.)

Публікації. Основний зміст дисертації опубліковано в 10 роботах, серед яких 6 статей, опублікованих у фахових виданнях наукових праць, 1 патент на винахід та 3 деклараційних патенти.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, 7 розділів, висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації 181 сторінка; з них 42 рисунка, 27 таблиць, 3 додатки на 32 сторінках, список використаних джерел із 138 найменувань на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету і задачі дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи.

У **першому розділі** “Аналіз сучасного стану питання рафінації рослинних олій” здійснено огляд сучасних технологій адсорбційної очистки рослинних олій та структури і властивостей адсорбентів. Критично проаналізовано літературні джерела, науково-технічну та патентну літературу, які стосуються досліджуваної проблеми. Вивчено методи адсорбційної очистки на активованому вугіллі, глинах, силікагелях та адсорбентах із рослинних компонентів. Розглянуто сучасні методи отримання активованого вугілля та адсорбентів із рослинних компонентів. Виявлено, що споживання вуглецевих сорбентів невелике. Дисбаланс у попиті й пропозиції активованого вугілля ви-

значається відсутністю спеціалізованого виробництва і регенерації, його високою вартістю. Сучасна технологія характеризується високими витратами сировини, палива, електроенергії.

У другому розділі “Методи дослідження” наведено фізико-хімічні характеристики сировини та запропоновано оригінальну методику отримання модифікованого адсорбенту в лабораторних умовах. Визначення технологічних параметрів цього процесу та аналіз фізико-хімічних показників отриманого адсорбенту проведено відповідно стандартних методик.

Мікроскопічний аналіз адсорбенту проведено на електронному мікроскопі ЕМВ –100Л.

Ефективність технології очистки визначено за змінами пероксидного, кислотного і колірною чисел у відбілених оліях: пероксидне число визначали за ГОСТ 26593, кислотне число – за ГОСТ 5476, колірне число – за ГОСТ 5477.

Кількість іонів металів визначено атомно-адсорбційним методом із використанням атомно-адсорбційного комплексу САТУРН-4.

Жирно-кислотний склад олії визначено шляхом отримання метилових ефірів досліджуваних олій і наступному їх аналізу на газовому хроматографі “Хром-5” виробництва Чехії.

Мікрофотографічний аналіз олії та соапстоку з адсорбентом проведено на кольоровому мікроскопі “Біолом Р-15”.

Для оцінки ефективності адсорбенту у процесі очищення промивних жировмістивних вод використано стандартні методики кількісного визначення концентрації жиру.

Обробку результатів дослідження виконано за допомогою статистичного і регресійного аналізу із застосуванням типових програм і ЕОМ.

У третьому розділі “Фізико-хімічні основи процесу отримання адсорбентів із соняшникового лушпиння” розроблено лабораторну установку отримання сорбенту і проведено дослідження технологічних параметрів.

Відомо, що соняшникове лушпиння має подібний до інших рослинних відходів (деревини осики, сосни) склад компонентів, а саме: целюлозу, геміцелюлозу, лігнін та екстрактивні речовини – смоляні кислоти, вільні жирні кислоти, різні ефіри жирних кислот.

Екстрактивні речовини здатні взаємодіяти із сірчаною кислотою та утворювати сульфокарбонові кислоти за реакцією:



Геміцелюлози в цих самих умовах розпадаються до оксиду вуглецю (IV), води й оксиду сірки (IV):



Для протікання реакцій (1,2) необхідна підвищена температура, яка сприяє збільшенню ступеня дегідратації газоподібних компонентів реакції (2) і більш повному перетворенню геміцелюлози у складі рослинних компонентів. За рахунок виділення газової фази у вигляді SO_2 і CO_2 відбувається поризація рослинної сировини. Обвуглювання целюлози надає адсорбенту вуглеподібного

вигляду. Лігнін за цих умов взаємодіє з сірчаною кислотою з утворенням лігносульфонових кислот.

У процесі одержання адсорбенту досліджено залежність виходу адсорбенту від температури, виду рослинних компонентів (РК), тривалості реакції, співвідношення рослинних компонентів і сірчаної кислоти (СК), концентрації кислоти.

Виявлено, що однакового ступеня дегідратації можна досягти або підбором співвідношення реагентів, або збільшенням часу протікання процесу. При чому останнє не дуже доцільно, тому що помітно зменшує продуктивність установки і збільшує витрати енергії на підтримання високої температури процесу.

Співвідношення реагентів коливалось від $1 \div (1,8-2)$ за температури процесу 70°C до $1 \div (1,25-1,5)$ за температури 130°C . Стабільно після співвідношення реагентів $\text{РК} \div \text{СК} - 1 \div (1,5)$ спостерігається незначний ріст ступеня дегідратації рослинних компонентів. Це свідчить про вичерпання легко окислювальних компонентів у вигляді геміцелюлоз.

Підвищення температури істотно прискорює загальний процес дегідратації. Подібний висновок підтверджується збільшенням кількості утвореної води, тому доцільно підтримувати температуру на рівні 130°C за тривалості процесу 1,5 години (рис.1).

Рис.1 Залежність ступеня дегідратації геміцелюлоз від тривалості взаємодії за $t=130^{\circ}\text{C}$
Збільшення співвідношення $\text{РК} \div \text{СК}$ до $1 \div 1,5$ також сприяє підвищенню кількості утвореної води (рис.2).

Рис.2 Залежність ступеня дегідратації від співвідношення сірчаної кислоти з рослинним компонентом за $t=130^{\circ}\text{C}$

Однак порівняно із серією попередніх досліджень (рис.1) варто відмітити, що за однієї і тієї самої температури процесу досягнуто підвищення ступеня дегідратації сировини на 8-12% (рис.2), при чому найвищі показники для соняшникового лушпиння. Підвищення концентрації сірчаної кислоти призведе до поступового посилення ступеня дегідратації, що виражається в збільшенні кількості реакційної води на 2-3% мас. за однакової температури.

Таким чином, визначено параметри процесу одержання адсорбенту з рослинних компонентів і сірчаної кислоти: рослинний компонент – соняшникове лушпиння, сірчана кислота – 65%, $\text{РК} \div \text{СК} - 1 \div 1,5$, час реакції – 1,5 години, температура процесу – 130°C .

Основним технологічним показником адсорбентів є адсорбційна ємність. Її визначали по поглинанню адсорбентами іонів металів із модельних зразків. Досліджено вплив технологічних параметрів на властивості адсорбенту. Вивчення поглинання іонів важких металів (ІВМ) адсорбентами з рослинних компонентів виявило наступні тенденції. Максимальна адсорбція ІВМ від 11,4 мг-екв/г іонів нікелю, 12,9 мг-екв/г іонів хрому до 13,2 мг-екв/г іонів міді спостерігалася у адсорбенту з соняшникового лушпиння. Адсорбенти з деревини осики і сосни по ІВМ мали близькі ємності, але на 20 % нижчі. Підвищення адсорбційної ємності за ІВМ в адсорбенту із соняшникового лушпиння пов'язане з більшою кількістю геміцелюлоз у його складі. Зазначено ще одну тенденцію. Максимум адсорбційної ємності у всіх випадках спостерігається за співвідношенням $\text{РК} \div \text{СК} - 1 \div 1,5$ (таб.1)

Залежність адсорбційної ємності адсорбентів від технологічних параметрів

Адсорбційна ємність, мг-екв/г; іони	Співвідношення рослинний компонент-кислота, за масою					
	1 – 0,8	1 – 1	1 – 1,2	1 – 1,5	1 – 2	1 – 2,5
Тирса сосни						
Іони нікелю	6,4	7,0	7,2	7,5	6,0	5,7
Іони хрому	8,3	8,7	9,0	9,2	7,9	7,1
Іони міді	7,6	8,0	8,6	8,8	7,2	6,6
Тирса осики						
Іони нікелю	5,9	7,1	7,8	8,2	7,3	6,0
Іони хрому	8,9	9,6	13,3	14,9	13,0	11,3
Іони міді	8,6	9,3	10,6	9,8	9,0	8,2
Соняшникове лушпиння						
Іони нікелю	7,9	8,9	10,6	11,4	9,1	8,0
Іони хрому	10,4	11,6	12,0	12,9	11,0	10,1
Іони міді	12,6	12,0	12,6	13,2	11,6	10,6

Досліджено адсорбційну ємність ІВМ від часу реакції та температури (таб.2). Збільшення температури процесу одержання сорбенту сприяє підвищенню адсорбційної ємності за ІВМ, найбільше – 11 мг-екв/г для іонів нікелю. Однак підвищення температури до 140°C призводить до інтенсивного виділення газів, що містять оксид сірки (1V) і утворенню пилоподібного продукту. За температури 100°C процес поризації рослинних компонентів відбувається повільніше, що помітно знижує продуктивність реактора. Отже, оптимальною є температура 130°C.

Збільшення часу реакції з 0,5 до 1,5 години також сприяє збільшенню адсорбційної ємності адсорбенту. Однак збільшення часу реакції більше 1,5 годин недоцільне через незначне поліпшення цього показника (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність адсорбційної ємності від температури та часу реакції

Адсорбційна ємність, мг-екв/г; іони; час, год.	Температура, °C		
	100 ⁰	130 ⁰	140 ⁰
Іони нікелю			
Тривалість, год.			
0,5	8,4	8,6	8,8
1,0	8,6	8,8	9,0
1,5	8,8	9,0	9,1

Іони хрому			
Тривалість, год.			
0,5	10,4	10,6	10,8
1,0	10,6	10,8	10,9
1,5	10,8	11,0	11,1
Іони міді			
Тривалість, год.			
0,5	8,8	8,6	8,9
1,0	9,2	8,9	9,0
1,5	9,8	9,0	10,0

Таким чином, ефективні умови одержання модифікованого адсорбенту: співвідношення РК÷СК – 1÷1,5, температура – 130⁰С, тривалість реакції – 1,5 години. На підставі виконаних досліджень і схеми лабораторної установки розроблено технологічну схему одержання адсорбенту з соняшникового лушпиння (рис.3)

Рис.3. Технологічна схема одержання адсорбенту з соняшникового лушпиння

1-бункер для лушпиння; 2,9 - шнековий дозатор; 3-ємність для H₂SO₄; 4- насос-дозатор H₂SO₄; 5-реактор; 6- скруббер; 7- ємність для моноетаноламіну; 8-ємність; 10-фільтр прес; 11 - ємність для H₂SO₄ розв.; 12 — сушарка; 13 — нагрівач; 14 — компресор; 15 — ємність для адсорбенту.

Результати електронно-мікроскопічного дослідження показали, що частинки модифікованого адсорбенту різноманітні не тільки за розміром, але і за формою. Зустрічаються як однорідні частинки, до яких належать кулясті, гострокутні та нитковидні, так і агреговані, що складаються з декількох зерен, в яких проглядаються отвори розміром 0,008 мкм. Вони можуть представляти собою пори перехідного розміру. При цьому дисперсність часток адсорбенту варіює в широких межах. Основна фракція (до 70%) представлена мікрочастинками, розмірами 1,0–2,0 мкм (рис.4). Значно менше (близько 20%) ультрамікрочастинок, розмір яких лежить в межах 0,5 – 1,0 мкм. Разом з невеликою кількістю (до 10%) мезочастинок, діаметром 2,0–3,0 мкм, зустрічаються великі агрегати, що складаються в основному з мікрочастинок. Такий розподіл за дисперсністю відбувається вже на стадії одержання адсорбенту та сприяє збільшенню питомої поверхні і, як наслідок, активності адсорбенту.

Вивчення мікроструктури поверхні частинки адсорбенту показало наявність мікропор, діаметром більше 0,005 мкм, перехідних пор, розміром менше 0,05 мкм та макропор, розмір яких коливається в інтервалі 0,05-0,5 мкм. Крім цього, проміжки між частинками в агрегатах утворюють систему каналів розмірами 0,01-0,02 мкм (рис.5).

Рис.4. Дисперсність адсорбенту
(мікрочастинки 1,0-2,0 мкм)

Рис.5. Мікроструктура поверхні частинки адсорбенту

У четвертому розділі “Дослідження технології очистки соняшникової олії у лабораторних умовах” досліджено процес відбілювання олії модифікованим адсорбентом. Виявлено, що олієємність модифікованого адсорбенту становить 45 %, що в 1,6 разу менше олієємності активованого вугілля.

Ефективність очищення нерафінованої соняшникової олії модифікованим адсорбентом визначали шляхом визначення масової частки фосфоліпідів, вільних жирних кислот (кислотне число), пероксидних сполук (пероксидне число) і барвних речовин (колірне число) у початковій і вихідній олії у залежності від терміну дії адсорбенту.

Процес відбілювання олії проведено за температури 25-60°C, кількість уведеного адсорбенту варіювалась від 1% до 3%. Доведено забезпечення достатньою глибини очистки за цими показниками (рис.6-9).

Рис.6. Залежність зміни КЧ від тривалості очистки при t=60°C

Рис.7. Залежність зміни ПЧ від тривалості очистки при t=60°C

Рис.8. Залежність зміни кольорового числа від тривалості очистки при 60°C

Рис.9. Залежність кількості вилучених фосфоліпідів із олії від тривалості очистки при 60°C

Якісна характеристика соняшникової олії після адсорбційного очищення представлена в табл. 3

Таблиця 3

Якісні показники очищення соняшникової олії

Показники	Одиниці виміру	Початкова олія	Вихідна олія
Вологість	%	0,12	0,04
КЧ	мг КОН/г	7,46	1,8
ПЧ:78	½ ммоль О/кг	0,101	0,0358
Кол.Ч	мг I ₂	15	6
Кількість металів:			
міді	мг/кг	0,44	0,022
заліза	мг/кг	0,68	0,034
Кількість фосфоліпідів (масова доля фосфору)	%	0,98	0,09

Як показали проведені дослідження, модифікований адсорбент володіє високою адсорбційною активністю по відношенню до фосфоліпідів, мікродомішок важких металів, що підвищить стійкість олії до автоокислення. Його дія знижує вміст барвних речовин, жирних кислот, пероксидних сполук. Крім того, за рахунок високої вологозатримуючій здатності, адсорбент поглинає вологу із олії, що дозволяє вилучити стадію глибокого вакуумного сушіння.

Кінетика процесу адсорбційного очищення за участю модифікованого адсорбенту досліджувалась за зміною концентрації пероксидних сполук.

Дані щодо кінетики адсорбції пероксидних сполук адсорбентом (рис.10) зображено у вигляді кінетичних кривих у координатах відносної адсорбції $\Upsilon = a_t/a_p$ від \sqrt{t} , де a_t – адсорбція поточна; a_p – рівноважна адсорбція. Для розглянутої системи “олія – адсорбент” експериментальні точки, побудовані в цих координатах у досить широкому інтервалі часу, утворюють пряму (рис.11). Відомо,

що це є прямим доказом внутрішньо-дифузійного характеру адсорбції. Ці кінетичні залежності не проходять через початок координат, а відтинають на осі ординат відрізок Y_0 , що відповідає адсорбції на зовнішній поверхні.

На підставі цього факту можна виділити адсорбцію пероксидних сполук на зовнішній поверхні й усередині пористого простору адсорбенту.

Рис.10 Залежність $\Delta ПЧ$ від терміну дії модифікованого адсорбенту

Рис.11.Залежність відносної адсорбції від часу \sqrt{t} ♦ - ПЧ:78 поч.= 0,1 ½ ммоль О/кг;

■- ПЧ:78 поч.=0,2 ½ ммоль О/кг

Достовірність отриманих результатів оцінено обробкою статистичних даних спостережень методами кореляційно-регресійного аналізу. Так, під час дослідження залежності зміни пероксидного числа за температури 25⁰ С, одержано детерміновану математичну модель:

$$\bar{y}(t) = 0.29 + 7.49t - 2.09t^2 + 0.18t^3, \text{ де } y(t) - \Delta \text{ ПЧ (кількість поглинених пероксидних}$$

сполук адсорбентом); t – тривалість адсорбції, діб.

За допомогою програми STATG (нелінійна регресія) описано зв'язок між величиною A (Δ ПЧ *10⁻²:78 ½ ммоль О/кг) і незалежною змінною t (хв.) при температурі 60⁰С. Кінетику адсорбції описано рівнянням: $A = A_p * (1 - e^{-kt})$, де A_p - рівноважна адсорбція, k -константа адсорбції, t -тривалість, хв.

Для зміни пероксидного числа від тривалості адсорбції отримано рівняння: $A = 6.9 * (1 - e^{-0.172035t})$, константа адсорбції $k = 0,172035 \pm 0,005 \text{ хв}^{-1}$.

Для підтвердження експериментальних даних проведено мікрофотографічні дослідження суміші олії з адсорбентом. Частинки й агрегати модифікованого адсорбенту оточено ореолом жовтого кольору з олії завтовшки від 0,017 мкм до 0,042 мкм, що підтверджує адсорбційну здатність адсорбенту. Частинки ж активованого вугілля оточено шаром олії, завтовшки від 0,0042 мкм до 0,017 мкм, що на порядок менше.

Для зв'ясування дії модифікованого адсорбенту на глицерідну частину соняшникової олії досліджено її жирнокислотний склад до і після адсорбційної очистки на газовому хроматографі. Аналіз спектрограм показав, що кількість жирних кислот до і після адсорбції не змінюється й дорівнює: початкова олія – С₁₆-7%, С₁₈- 3%, С_{18:1}- 26%, С_{18:2}- 63 %, С_{18:3}- 1%. Очищена олія має такі самі показники, крім С_{18:2} – 64 %, що вказує на індіферентність адсорбенту відносно ацилглицеринів соняшникової олії.

Проведено дослідження технологічних параметрів очистки соняшникової олії модифікованим адсорбентом. Контрольним показником ступеня очистки вибрано значення кислотного числа вихідної олії.

Досліджено зміну температури процесу від 25⁰С до 60⁰С в залежності від тривалості взаємодії адсорбенту з олією, кислотне число початкової олії 7,46 мг КОН/г

Таблиця 4

Залежність кислотного числа від тривалості адсорбційної очистки олії

Кислотне число, мг КОН/г	Температура, °С		
	25 ⁰	40 ⁰	60 ⁰
Тривалість очистки, хвил.			
15	2,5	2,45	2,2
20	2,4	2,36	2,16
30	2,2	2,21	1,8
40	2,2	2,20	1,8

За результатами досліджень визначено, що найменше кислотне число олії досягнуте при t=60⁰С та тривалістю адсорбції 30 хвилин.

Досліджено зміни КЧ від швидкості перемішування олії з адсорбентом та його кількості (табл. 5).

Таблиця 5

Залежність зміни кислотного числа від технологічних параметрів

Кислотне число, мг КОН/г	Кількість адсорбенту, г			
	1	2	3	4
швидкість перемішування, сек ⁻¹				
1,5	2,6	2,2	2,0	2,0
1,67	2,5	2,1	1,9	1,86
1,83	2,3	2,1	1,9	1,84
2,0	2,2	2,0	1,8	1,76
2,17	2,2	2,0	1,8	1,76

Доведено (табл.5), що ефективною є кількість адсорбенту 3 г при швидкості перемішування 2 сек⁻¹. Збільшення швидкості перемішування до 2,17 сек⁻¹ не дає значної зміни кислотного числа олії після контакту з адсорбентом.

На підставі виконаних досліджень визначено технологічні параметри адсорбційної очистки нерафінованої соняшникової олії модифікованим адсорбентом (табл.6).

Таблиця 6

Технологічні показники очистки нерафінованої соняшникової олії

Характеристики	Одиниці виміру	Показники
----------------	----------------	-----------

Масло	кг	1000
Адсорбент	кг	30
Температура	$^{\circ}\text{C}$	60
Тривалість	хвил	30
Швидкість переміщення	сек^{-1}	2,0

Технологія адсорбційного очищення соняшникової олії із застосуванням модифікованого адсорбенту може бути реалізована на діючому обладнанні рафінаційних цехів олієжирових комбінатів за стандартною технологічною схемою очистки.

У п'ятому розділі “Дослідження процесу вилучення жирової фази з соапстоків модифікованим адсорбентом” розглянуто використання модифікованого адсорбенту для виділення жирової фази із соапстоку. При проведенні рафінації олій та жирів за класичною схемою гідратація – лужна нейтралізація – промивка – сушка утворюється велика кількість соапстоків, концентрація яких у залежності від способу нейтралізації коливається від 10 до 40% загального жиру.

Досліджувався соапсток Полтавського МЕЗу “Соняшник” концентрацією 32,8%. Параметри обробки: кількість адсорбенту – 1% від маси соапстоку, температура 25°C , тривалість - до 28 год.

Під час контакту соапстоку з адсорбентом відбувається деемульгування жиру системи. Залежність вмісту вилученої жирової фази в % мас. від тривалості взаємодії соапстоку з адсорбентом показує рис.12. Чим більша тривалість контакту адсорбенту із соапстоком, тим більше жиру надходить до адсорбату. Максимальний вихід жиру –32% мас., якщо час контакту складає 24 год.

Досліджено кількість жиру в адсорбаті від маси адсорбенту при тривалості процесу 12 год. та при кількості адсорбенту 1 –7 % від маси соапстоку. При збільшенні маси адсорбенту кількість жиру зменшується за рахунок збільшення його вмісту в адсорбенті (рис.13).

Рис. 12 Залежність вмісту жирової фази тривалості контакту з адсорбентом

Рис. 13. Залежність вмісту жирової фази від кількості адсорбенту

Дослідження показали, що ефективною є тривалість обробки – 24 год. при кількості адсорбенту 1-3%.

Для характеристики якості жиру, виділеного із соапстоку, були визначені кислотне, ефірне, пероксидне числа. Оскільки адсорбент має активні сульфогрупи, мильна фаза розкладається з утворенням жирних кислот (рис. 14), тому збільшення маси адсорбенту призводить до збільшення кислотного числа. Збільшення ефірного числа при збільшенні маси адсорбенту пояснюється видаленням із жиру залишкового мила (рис.15)

Рис.14. Залежність зміни КЧ від кількості адсорбенту

Рис.15. Залежність зміни ЕЧ від кількості адсорбенту

Спостерігається також стабільне зменшення органічних пероксидних груп при збільшенні маси адсорбенту, що вказує на поліпшення якості жиру, виділеного із соапстоку (рис.16).

Рис. 16. Залежність зміни ПЧ від кількості адсорбенту

Мікрофотографічними дослідженнями початкового соапстоку показано, що структура соапстоку однорідна, жовтуватого коліру заемульгованого жиру, який розподілений по всьому об'єму соапстоку. Під час взаємодії соапстоку з адсорбентом структура соапстоку змінюється, він розшаровується, водна фаза набуває сірого кольору, добре видно, що частинки адсорбенту оточено шаром жиру жовтого кольору.

На основі проведених лабораторних досліджень розроблено технологічну схему вилучення жиру із соапстоку (рис. 17).

Рис.17. Технологічна схема обробки соапстоку модифікованим адсорбентом
1 – резервуар для соапстоку; 2 – резервуар для адсорбенту; 3 – шнековий дозатор
4 – змішувач ; 5 – насос; 6 – витратомір; 7 – барабанний вакуум-фільтр.

У шостому розділі “Дослідження очищення промивних вод рафінаційного виробництва модифікованим адсорбентом” розглянуто можливість застосування розробленого модифікованого адсорбенту для вилучення жирової фази з жиромістивних промивних вод. Досліджувались промивні води з початковою концентрацією 0,8-1,2%. Ефект вилучення жиру з жиромістивних промивних вод модифікованим адсорбентом складає 98,8 %. Технологічні параметри адсорбційного очищення промивних вод рафінаційного виробництва такі: кількість уведеного адсорбенту – 1-3%, температура обробки – 25°C, тривалість процесу – 30 хвил. На основі проведених лабораторних досліджень розроблено схему очистки промивних вод (рис. 18).

Рис. 18 Технологічна схема очистки жиромістивних промивних вод рафінації
1 – ємність для промивних вод; 2 – насос; 3,4 – адсорбер; 5 – ємність для очищеної води

У сьомому розділі “ Техніко-економічні аспекти роботи” показано, що однією з найголовніших характеристик розробленого процесу одержання модифікованого адсорбенту із соняшникового лушпиння є техніко-економічна ефективність. Вартість 1т адсорбенту становить 1021 грн. Строк окупності його виробництва 2 роки.

Проведено порівняльний аналіз ринкової вартості отриманого адсорбенту з його найбільш розповсюдженими закордонними аналогами. За результатами проведеного аналізу можна зробити висновок, що ринкова вартість отриманого адсорбенту в 2,5 раза менше вартості словацького сорбенту "Nobelín FF", а за якісними показниками близька до активованого вугілля, вартість якого в 10 разів більша, ніж адсорбенту на основі соняшникового лушпиння.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі отримані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності вирішують наукове завдання щодо розробки ефективної технології адсорбційної очистки соняшникової олії з використанням вітчизняних адсорбентів. У процесі дослідження зроблені наступні висновки:

1. На основі вивчення впливу температури, часу, концентрації сірчаної кислоти, співвідношення реагентів на процес взаємодії сірчаної кислоти з соняшниковим лушпинням одержано новий

адсорбент з адсорбційними характеристиками, які близькі до характеристик активованого вугілля, але модифікований адсорбент має пониженою маслоємністю.

2. Дослідженнями адсорбційної здатності модифікованого адсорбенту визначено технологічні параметри його виробництва: рослинний компонент соняшникове лушпиння; сірчана кислота – 65%; співвідношення РК÷СК-1÷1,5; тривалість реакції – 1,5 години; температура процесу – 130⁰С, за яких досягається очистка соняшникової олії до показників, що забезпечують використання її, як рафінованої не дезодорованої. Розроблено технологічну схему одержання нового адсорбенту.

3. Визначено, що процес адсорбційного очищення нерафінованої соняшникової олії чиниться за відносно низьких температур (60⁰С) і під атмосферним тиском. Модифікований адсорбент знижує вміст фосфоліпідів на 91 %, вільних жирних кислот – на 76 %, пероксидних сполук – на 65 %, барвних речовин – на 60 % і є абсолютно індиферентним щодо ацилгліцеринів соняшникової олії.

4. Виявлено, що під дією модифікованого адсорбенту на соапсток відбувається розклад мила й вилучення жирової фази (до 97,5%), яку без додаткової обробки можна використовувати на технічні потреби.

5. Виявлено значний ефект (98,8%) очищення промивних вод рафінаційного виробництва від жирових часток.

6. Впроваджено експериментальну установку отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння та установку для відбілювання соняшникової олії новим адсорбентом на КП “Кремін” та ТОВ ім. Мичуріна у м. Кременчук.

7. Економічними розрахунками порівняльного аналізу ринкової вартості отриманого адсорбенту з його найбільш розповсюдженими аналогами показано, що вартість адсорбенту із соняшникового лушпиння в 10 разів менша, ніж активованого вугілля.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Яценко А.М., Безденежных Л.А., Иванова Н.Л., Знахарева О.И. Особенности технологии получения сорбентов из отходов производства // Научные труды Кременчугского государственного политехнического института.– Кременчук, 1999 г.– Вып. 1.– С. 342-344.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження адсорбційності ємності адсорбентів із соняшникового лушпиння, проаналізовано результати досліджень.

2. Яценко А.М, Безденежных Л.А. Перспективные технологические процессы получения сорбентов из отходов с улучшенными сорбционными свойствами // Научные труды Кременчугского государственного политехнического института.– Кременчук, 1999. – Вып.2.– С.464-465.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження одержання активованого адсорбенту, проаналізовано результати досліджень.

3. Безденежных Л.А. Исследование технологических параметров процесса получения сорбента из растительных компонентов // Вісник національного технічного університету “ХПІ” – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.–Вип.14.–С.266-273.

4. Шмандий В.М., Безденежных Л.А., Козловская Т.Ф. Исследование адсорбционной рафинации подсолнечного масла сорбентами из лузги // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – Кременчук, 2002.–Вип. 5.– С. 95-98.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження адсорбційного очищення соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння, виконано аналіз отриманих даних.

5. Безденежных Л.А. Исследование процесса извлечения жира из соапстока сорбентами из лузги //Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету – Кременчук, 2003.–Вип. 2.– С. 27-29.

6. Безденежных Л.А., Шмандий В.М. Кинетическое закономерности адсорбционной очистки подсолнечного масла сорбентом, полученным из отходов // Східно-європейський журнал передових технологій - Харків, 2004.–Вип. 3 (9).–С.88-91.

Здобувачем вивчено кінетичні закономірності адсорбційної очистки соняшникової олії за зміною пероксидних сполук у початковій та вихідній оліях, визначена константа кінетики адсорбції, проведено статистичний аналіз отриманих результатів.

7. Безденежных Л.А. Спосіб адсорбційної очистки соняшникової олії. Деклараційний патент (заявка № 2004032047).– К., 2004.

8. Безденежных Л.А. Спосіб вилучення жиру з соапстоку. Деклараційний патент (заявка № 2004032048).– К., 2004.

9. Мельник А.П., Безденежных Л.А. Спосіб очистки жиромістких промивних вод. Деклараційний патент (заявка № 20040605044).– К., 2004.

10. Пат.25357 UA МПК ВО 1J 20/22, СО 1В 31/08 Спосіб получения углеродного сорбента /Цапліна М.Г., Гусев М.В., Шмандий В.М., Яценко А.М., Безденежных Л.А., Сущенко І.В. (Україна). Заявлено 30.10.98, опубл. 25.12.98. Бюл.№ 6.– 5с.

АНОТАЦІЇ

Безденежных Л.А. Технологія очистки соняшникової олії з використанням модифікованого адсорбенту на основі соняшникового лушпиння. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел та парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, 2005 р.

Розроблено та впроваджено технологію очистки соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння.

Встановлено можливість розробки модифікованого адсорбенту на основі соняшникового лушпиння шляхом обробки сірчаною кислотою. Розроблено методику одержання адсорбенту та експериментально визначено технологічні параметри процесу.

Доведено можливість використання нового адсорбенту для адсорбційної очистки соняшникової олії. Використання сучасних методів фізико-хімічних досліджень –мас спектроскопії – дозволило встановити, що в процесі контакту соняшникової олії з адсорбентом жирно-кислотний склад її не змінюється. Це вказує на індиферентність адсорбенту по відношенню до ацилгліцеринів олії. Спостерігається видалення пероксидних сполук, зменшено кількість пігментних речовин, а також кількість фосфатидів та іонів металів. Технологія адсорбційного очищення соняшникової олії із застосуванням модифікованого адсорбенту може бути реалізована на діючому обладнанні рафінаційних цехів олієжирових комбінатів за стандартною технологічною схемою очистки.

Розроблено ефективний метод вилучення із соапстоку жиру з покращеними властивостями модифікованим адсорбентом.

Встановлені шляхи розширення сфер застосування адсорбенту для очистки жировмістивних промивних вод.

Економічними розрахунками порівняльного аналізу ринкової вартості отриманого адсорбенту з його найбільш розповсюдженими аналогами показано, що вартість адсорбенту із соняшникового лушпиння в 10 разів менша, ніж активованого вугілля.

Ключові слова: соняшникова олія, адсорбент, лушпиння, сірчана кислота, соапсток.

Безденежных Л.А. Технология очистки подсолнечного масла с использованием модифицированного адсорбента на основе подсолнечной лузги. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2005 г.

Диссертация посвящена научному обоснованию процесса переработки подсолнечной лузги в адсорбент с дальнейшим использованием его для адсорбционной очистки подсолнечного масла.

На основе анализа научно-технической литературы разработана и научно обоснована технология получения модифицированного адсорбента на основе подсолнечной лузги. Определены технологические параметры процесса получения адсорбента: температура – 130⁰С, время реакции – 1,5 часа, соотношение подсолнечная лузга – серная кислота, как 1:1,5. Для изучения параметров пористой структуры адсорбента на основе подсолнечной лузги проведены его микроскопические

исследования. Частицы адсорбента черного цвета размером от 0,5 мкм до 3,0 мкм и агрегированные, размером 1,0-2,0 мкм. Изучение микроструктуры поверхности частицы адсорбента показало наличие микропор (>0,005 мкм), переходных (<0,05 мкм) и макропор (0,05-0,5 мкм). На основе проведенных лабораторных исследований разработана опытно-промышленная схема получения адсорбента.

Доказана возможность использования модифицированного адсорбента для адсорбционной очистки подсолнечного масла. Исследован процесс отбели масла модифицированным адсорбентом. Выявлено, что маслосодержание модифицированного адсорбента меньше маслосодержания активированного угля. Доказано обеспечение достаточной глубины очистки фосфолипидов, свободных жирных кислот, пероксидных соединений, красящих веществ, ионов металлов в зависимости от времени действия адсорбента.

Установлено, что в процессе контакта подсолнечного масла с модифицированным адсорбентом жирно-кислотный состав ацилглицеринов масла практически не изменяется, что говорит об индифферентности адсорбента.

Определены технологические параметры адсорбционной очистки масла модифицированным адсорбентом. На основании опытно-промышленных испытаний установлена возможность применения технологии адсорбционной очистки подсолнечного масла с использованием модифицированного адсорбента на действующем оборудовании рафинационных цехов по стандартной технологической схеме очистки.

Выявлено, что под действием модифицированного адсорбента на соапсток происходит разложение мыла и извлечение жировой фазы (до 97,5%), которую без дополнительной обработки можно использовать на технические потребности. На основе лабораторных исследований разработана технологическая схема очистки соапстока.

Доказана возможность применения модифицированного адсорбента для извлечения жировой фазы из жиросодержащих промывных вод. Эффект извлечения жира составляет 98,8 %.

В результате опытно-промышленных испытаний на КП “Кремень” и ООО им Мичурина в г. Кременчуге получен модифицированный адсорбент и установлена возможность очистки подсолнечного масла новым адсорбентом.

Экономическими расчетами сравнительного анализа рыночной стоимости полученного адсорбента с наиболее распространенными аналогами показано, что стоимость адсорбента из подсолнечной лузги в 10 раз меньше, чем активированного угля.

Ключевые слова: подсолнечное масло, адсорбент, лузга, серная кислота, соапсток.

Bezdenzhnykh L.A. Sunflowerseed oil cleaning technology with the use of adsorbent based on sunflowerseed husks. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree by speciality 05.18.06 – technology of fats, essential oils and perfumery-cosmetic products. – National technical university, Kharkov polytechnic institute, Ministry of Education and Science of Ukraine, 2005.

Sunflowerseed oil cleaning technology with the use of adsorbent based on sunflowerseed husks was elaborated and introduced.

A possibility to receive the adsorbent by the interaction with sulphuric acid was established. Methods of receiving the adsorbent were elaborated, and the technological parameters of the process were experimentally defined.

The possibility of the use of the adsorbent for cleaning sunflowerseed oil was proved. Kinetic dependences of the change of the peroxid numbers of the oil before and after the cleaning were studied. The decrease of the peroxid numbers confirms the improvement of the quality at the expense of lowering the oxidising processes in the oil. Besides, pigmental substances, phosphates, ions of iron and copper were removed, the content of fatty acids in the oil was decreased. The use modern physical-chemical research methods chromatomasspectroscopy enabled the researcher to establish that there are no changes in the fatty acid composition of the sunflowerseed oil in the process of its contact with the adsorbent. Which indicates the indifference of the adsorbent to the oil. A technological scheme of oil cleaning by the adsorbent based on sunflowerseed husks was elaborated.

An effective method of the exclusion of fat out of soapstock by the received adsorbent was elaborated.

Ways of expansion of the spheres of applying the adsorbent for cleaning the purified waters were developed.

Key words: sunflowerseed oil, husks, adsorbent, sulphuric acid, soapstock