

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Фіалковська Лариса Василівна

УДК 541.183:664.3

**АДСОРБЦІЙНА ОЧИСТКА СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ
ПРИРОДНИМИ ДИСПЕРСНИМИ МІНЕРАЛАМИ**

Спеціальність: 05.18.06 – Технологія жирів, ефірних масел та
парфюмерно-косметичних продуктів.

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

Харків - 1997



AB 38.576

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біологічної хімії НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор академік ІАН України
Манк Валерій Веніамінович
Інститут біологічної хімії, зав. відділом

Науковий консультант: кандидат хімічних наук
Марцін Ігор Іванович
ІБКХ НАН України, старший науковий співробітник

Офіційні опоненти: - доктор технічних наук, професор,
Осейко Микола Іванович, Український
державний університет харчових технологій Міністерства
освіти України

- кандидат хімічних наук, доцент,
Бабенко Валерій Іванович, ЗАТ МЕЗ
"Соняшник", зам. директора

Провідна установа:

- Інститут сільського господарства Полісся

Захист дисертації відбудеться "20" листопада 1997 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.09.07 Харківського державного політехнічного університету за адресою: Україна, 310002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розісланий " _____ " _____ 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Рафіновані олії після проведення процесів гідратації і нейтралізації утримують різного роду домішки (фосфоліпіди, пігменти, продукти окислення, мила і др.). Присутність їх в оліях погіршує товарний вид і якість. Крім того, деякі із них утруднюють процеси рафінації. В цьому зв'язку при випуску рослинних олій велика увага приділяється процесу відбілювання, задачою якого являється поліпшення споживчих властивостей олій, їх товарного виду.

Аналіз сучасного стану адсорбційної рафінації олій показує, що новітні розробки в області теорії адсорбції, а також процесів і апаратів хімічної технології використовуються ще недостатньо. Необхідно корінне удосконалення і розробка нових методів дослідження процесу освітлення олій адсорбентами, виявлення спроможностей вибору або отримання шляхом активації більш ефективних сорбентів, ніж ті, що використовуються в теперішній час, встановлення оптимальних умов процесу відбілювання.

Проведення досліджень, які направлені на рішення вищеперерахованих питань з метою удосконалення існуючих і пошук більш сучасних засобів адсорбційної очистки, склали головне завдання роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження адсорбційної очистки соняшникової олії природними дисперсними мінералами проводилося відповідно з науковою програмою ІБКХ НАН України 2.16.14. «Поверхневі явища у формуванні та руйнуванні природних колоїдних систем як основоположення екологічно чистих технологій» та господарчого договору N27 від 24.01.92 «Розробити високоефективні засоби очистки харчових продуктів і безалкогольних напоїв з застосуванням нових видів природних мінеральних флокулянтів і сорбентів» між ІБКХ НАН України, ВАТ «Укролієжирпром» та Вінницьким олієжиркомбінатом.

Метою роботи являється підбір найбільш ефективних сорбентів із великого числа развіданих родовищ дисперсних мінералів України для очистки соняшникової олії і розробка перспективної технології його відбілювання.

Основні задачі дослідження:

- провести дослідження ефективності адсорбційної очистки та виконати підбір адсорбентів на основі природних дисперсних мінералів для очистки соняшникової олії в лабораторних умовах;
- розробити методи визначення зміни складу соняшникової олії до і після адсорбційної очистки;
- створити дослідну та дослідно-промислову установку і провести перевірку ефективності адсорбентів, вибраних в лабораторних умовах;
- провести дослідження ефективності контактної та перколяційної способів адсорбційної очистки соняшникової олії палигорскітом та активованим монтморилонітом в дослідно-промислових умовах.
- розробити способи утилізації відпрацьованих в процесі адсорбційної очистки соняшникової олії адсорбентів для забезпечення безвідходної технології;

- розробити технологічний регламент на випуск олії соняшникової рафінованої недезодорованої (відбіленої).

Наукова повизна.

- На основі проведеного вперше систематичного аналізу ефективності адсорбційної очистки соняшникової олії природними дисперсними мінералами різних родовищ України (більше 5) доказано, що неактивовані палигорскіт Черкаського родовища може бути використаний для очистки соняшникової олії. В цьому відношенні він майже не поступається деяким активованим відбільним глинам.

- Встановлена кореляція між ступенем руйнування дисперсних мінералів в процесі їх активації кислотами та ефективністю процесу відбілювання олії. Остання зростає зі збільшенням пористості адсорбенту.

- На основі аналізу отриманих експериментальних результатів адсорбційної очистки олій показані переваги та недоліки контактного та перколяційного методу.

- Вперше використаний комплекс сучасних фізико-хімічних методів дослідження структурно-групового складу олій - хроматомаспектроскопії та ЯМР ^1H , ^{13}C - показав, що після контакту з адсорбентом її структурно-груповий склад практично не змінюється. Спостерігається видалення окисних вуглеводнів, масова частка яких складає не більше 0,01%.

- Отримана аналітична залежність між величиною перекисного числа та часом контакту олії з адсорбентом, яка враховується при розробці технологічного режиму очистки олії.

Практична цінність роботи. Підібрані ефективні адсорбенти (палигорскіт і монтморилоніт) запропоновані для їх використання в технологічному процесі відбілювання рослинних олій.

Розроблений технологічний режим по проведенню адсорбційної очистки соняшникової олії від домішок може бути використаний на підприємствах оліє-жирової промисловості.

Розроблена дослідна установка для адсорбційної очистки харчових олій перколяційним методом.

Проведені промислові випробування по адсорбційній обробці олії контактним методом.

Розроблений технологічний регламент на установку по відбілюванню рафінованої соняшникової олії контактним методом.

Апробації роботи. Основні положення роботи були докладені на наступних конференціях:

1) Procед 1. Aungarian-Ukrainian Conf. Carpat. Europe Ecology. Uzgorod, 1994, Vol.1.p.9. Martsin I.I., Mank V.V., Lebovka N.I., Lisitsa I.M., Abramov V.B., Fialkovskaja L.V. «Creation of environmental safe Technology of Food and Raw Oil materials adsorption regeneration».

2) Колоїдна хімія і фізико-хімічна механіка природних дисперсних систем. «Матеріали комплексу наукових заходів міжнародних конференцій «Матеріали комплексу наукових заходів міжнародних конференцій «Матеріали комплексу наукових заходів міжнародних конференцій», частина 1, Одеса, 1997 р. І.Марцін, В.Пістолькорс, Л.Фіалковська. «Адсорбційна очистка соняшникової олії з застосуванням природних дисперсних мінералів».

Публікації. За матеріалами викладених досліджень опубліковано 2 тези доповіді, 3 статті в журналах.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів (глав), висновків, списку літератури та додатків.

Основна частина роботи викладена на 130 сторінках друкованого тексту, вміщує 21 малюнок, 20 таблиць, 100 літературних джерел.

ЗМІСТ РОБОТИ

1 Аналітичний огляд.

В аналітичному огляді розглянуті сучасні технології адсорбційної очистки харчових олій та структура і властивості глин, які використовуються для адсорбційної очистки.

Ключовий фактор ефективної адсорбційної очистки - це адсорбент. Для відбілювання рослинних олій в якості сорбентів використовуються природні алюмосилікати монтморилітової групи, активовані кислотою. В теперішній час оліє-жирові підприємства України для очистки олії використовують відбільні глини зарубіжного виробництва.

Вибір адсорбента залежить від трьох факторів: вартість, активність та утрати олії. В табл. 1 приведена вартість різних видів адсорбентів.

Таблиця 1.- Вартість різних видів адсорбентів.

| Найменування адсорбентів | Вартість, \$/кг |
|--|-----------------|
| "Nobelín FF" (Словакія) | 0,42 |
| "Фулмонт" (фірма "Лейпоурт") | 0,48 |
| "Філтрол 105" (США) | 0,52 |
| "F-160" (США) | 0,54 |
| Сілікагель "Трісіл" (фірма "GRACE"), США | 2,12 |
| Активованій вуголь | 5,44 |

Приведена зрівняльна характеристика вартості свідчить про дорожнечу адсорбентів, що закуповуються за рубежом. Найбільш дорогим являється активований вуголь. Активовані сорбенти на основі монтморилітових глин коштують набагато дешевше, тому до них повернута тепер значна увага.

На території України знайдено більше сотні проявів бентонітових глин. Вчитуючи відносно низьку ціну досліджених вітчизняних глин в порівнянні з адсорбентами зарубіжного виробництва, планується продовження досліджень найбільш перспективних глин українських родовищ, робіт по оптимізації методів їх активації з метою створення в перспективі українського підприємства по виготовленню адсорбентів для оліє-жирової промисловості.

Серед найбільш ефективних сорбентів знаходяться палигорскіт, монтморилоніт, гідролюда і 4-ий шар (природня суміш палигорскіта і монтморилоніта). Передбачається, що дані глини найбільш підходять для очистки рослинних олій.

Розглянуті також склад і властивості супутніх домішок рослинних олій, що виводяться в процесі відбілювання. До речовин, які вилучаються в процесі відбілювання, відносяться фосфоліпіди, фарбуючі речовини (каротиноїди, хлорофіли), залишкові мила, продукти первинного та вторинного окислення, метали. Найбільшу увагу приділено адсорбційній обробці олії як засобу до зниження продуктів окислення, визначасмих пероксидним числом. Саме продукти окислення визивають присутність в олії небажаного запаху і поганих смакових якостей.

2 Методична частина.

2.1. Об'єкт дослідження.

Об'єктом дослідження служили промислові зразки соняшникової олії.

Розповсюдження соняшникової олії як цінного харчового продукту на Україні визначило вибір його в якості найбільш підходящої природної моделі при дослідженні і розробці метода адсорбційної рафінації.

Об'єктом дослідження також служили природні і кислотноактивовані дисперсні мінерали, що використовуються для процесу очистки соняшникової олії від домішок.

2.2. Методики дослідження олій.

В роботі використаний комплекс фізико-хімічних методів аналізу рослинних олій, дозволяючих оцінити якісні і кількісні зміни, що протікають в процесі технологічної обробки об'єктів, що досліджуються.

Аналізи фізико-хімічних показників олій проводили відповідно за ГОСТ та за методиками, рекомендованими ВНДІЖ.

Ефективність адсорбційної обробки визначали по пероксидному і колірному числам в відбілених оліях, пероксидне число визначали за ГОСТ 26593-85, колірне число - за ГОСТ 5477-69. За кінцевий результат приймали середнє із трьох паралельних визначень.

Для оцінки ефективності сорбентів в процесі відбілювання і розробки оптимальних режимів технології були використані новітні методики дослідження структурно-групового складу олій. До них відносяться спектроскопічні методи, зокрема, метод ядерного магнітного резонансу та хромато-мас-спектроскопічний метод.

2.3. Методи аналізу відпрацьованих сорбентів.

Масову частку жиру в відпрацьованому сорбенті визначали методом екстракції, викладеному в методиці, рекомендованій ВНДІЖ.

2.4. Методи досліджень адсорбентів і їх хімічний склад.

Для оцінки якості кислотної активації мінералів і знаходження кореляції з ефективністю очистки олій цими адсорбентами, виконувався хімічний, рентенофазовий і термографічний аналіз.

3 Дослідження процесів адсорбційної очистки соняшникової олії глинистими мінералами в лабораторних умовах.

Метою досліджень в лабораторних умовах адсорбційної очистки поставала розробка і підбір вискоефективних адсорбентів на основі

природних дисперсних мінералів, спроможних швидко і якісно очищувати рослинні олії; вивчення впливу різних факторів на процес адсорбційної очистки; проведення зрівняльних досліджень перколяційного і контактного методів адсорбційної очистки глинистими мінералами; розробка режимів процесу адсорбційної очистки.

Адсорбційна очистка рослинних олій може проходити контактним і перколяційним методами. Кожен з них має свої переваги і недоліки. Для оцінки ефективності цих методів очистки розглянемо більш детально кожен із них.

3.1 Адсорбційна очистка соняшникової олії глинистими мінералами в лабораторних умовах перколяційним методом.

В період лабораторних досліджень адсорбційної очистки рафінованої соняшникової олії перколяційним методом були використані як природні так і кислотноактивовані мінерали Черкаського родовища бентонітових глин: монтморилоніт, палигорскіт, 4-ий шар - генетична суміш палигорскіта і монтморилоніта, а також гідрослюда.

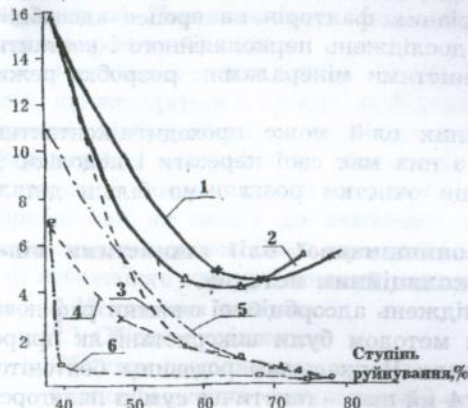
Були проведені дослідження по очистці рафінованої соняшникової олії зразками активованого монтморилоніту і палигорскіту в колонках відкритого типу в присутності залишкової кількості повітря в адсорбенті і розчиненого в самій олії. Очищена олія мала високі значення пероксидних чисел, що пояснюється присутністю кисню повітря, який приймає участь в реакції окислювання олії.

Тому для зниження можливого додаткового окислювання олії в період відбілювання була застосована продувка колонки з адсорбентом аргонем, що давало можливість витіснення повітря і створення нейтрального середовища в установці. Відбулося значне зниження вмісту пероксидних сполук, зниження колірності олії, зменшення вмісту фосфоліпідів.

Наступним кроком по поліпшенню умов відбілювання перколяційним методом було застосування замість продувки аргонем вакуумування всієї установки. Із отриманих результатів витікає важливий висновок - всі зразки активованих мінералів Черкаського родовища бентонітових глин показали високу ефективність як адсорбенти, здібні якісно вивести як пероксидні сполуки, так і пігменти речовини, які несуть відповідальність за колір олії.

На мал. 1 представлена залежність зміни переоксидних чисел при різних умовах відбілювання. Наглядно видно значення бескисневого середовища для зміни вмісту пероксидних сполук. Чітко просліджується тенденція до значного виведення пероксидних сполук (криві 3-6), недивлячись на неоднакові стартові умови відбілювання похідної олії. Цілковито ясно, що чим нижчий вміст пероксидних сполук в олії, яка подається на відбілювання, тим кращих результатів можна досягти по їх виведенню. А проте, при відбілюванні олії зі значенням пероксидних сполук рівних 16 чи 11 ммоль активного кисню/кг, адсорбенти (активованій палигорскіт, гідрослюда - криві 3 і 5) легко виводять пероксидні сполуки так як активованій монтморилоніт (крива 4).

Перекисне
число,
ммоль/кг



Малюнок 1 - Залежність перекисного числа сояшпичикової олії від ступеню руйнування мінералу при різних умовах відбілки.

1,2-очистка в колонках відкритого типу,

3,4 - очистка в колонках з застосуванням продувки аргоном,

5,6 - очистка в колонках при вакуумуванні.

Характерним для цих адсорбентів є те, що вони здатні виводити з олії кисневміщуючі сполуки до значень, менших одиниці ммоль/кг активного кисню в тому випадку, якщо їх ступінь руйнування рівна 65% і вище. Такі адсорбенти являються найбільш роботоспро-можними і дають найкращу очистку як по вмісту пероксидних сполук так і по значному зниженню колірності. Ці сорбенти відзначаються високою питомою поверхнею і достатньо великими порами розміром до 8,0 нм, чим пояснюється їх значна адсорбційна спроможність.

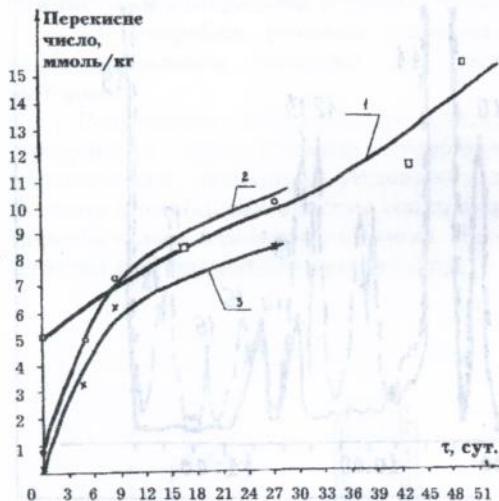
Звідси слідує висновок, що збільшення об'єму перехідних пор і виникнення макропористості в результаті кислотної активації мінералів є одним із важливих умов для адсорбції домішок.

Дуже важливо було провести дослідження по стабільності очищеної і тим самим позбавленої захисних сполук чи природних антиоксидантів олії.

Складається враження (мал.2), що кожен зразок очищеної олії має свою швидкість до послідууючого окислення, про що свідчить вугол нахилу кривих. Як видно, олії з найменшим вмістом пероксидних сполук повільніше нарощують нові кисневміщуючі речовини.

Пояснення стрімкої здатності зразків очищеної олії до подальшого окислення пояснюється тим, що при відбілюванні олії адсорбент забирає деяку частину природних антиоксидантів (токоферолів) і знімає природний захист.

Тому очищену олію потрібно зберігати в емкостях з підводом інертного газу (азоту).



Малюнок 2 - Зміна вмісту перекисних сполук олії в залежності від терміну і способу його зберігання.

- 1 - вихідна олія,
- 2 - олія, очищена сорбентом «Tonsil»,
- 3 - олія, очищена монтморілонітою Черкаського родовища.

3.2 Проведення адсорбційної очистки соняшникової олії глинистими мінералами в лабораторних умовах контактним методом.

Головне завдання досліджень по очистці олії контактним методом полягало в в'ясненні спроможності відбілювання вітчизняними адсорбентами і установлення оптимальних витрат адсорбенту для якісної очистки олії від пероксидних сполук.

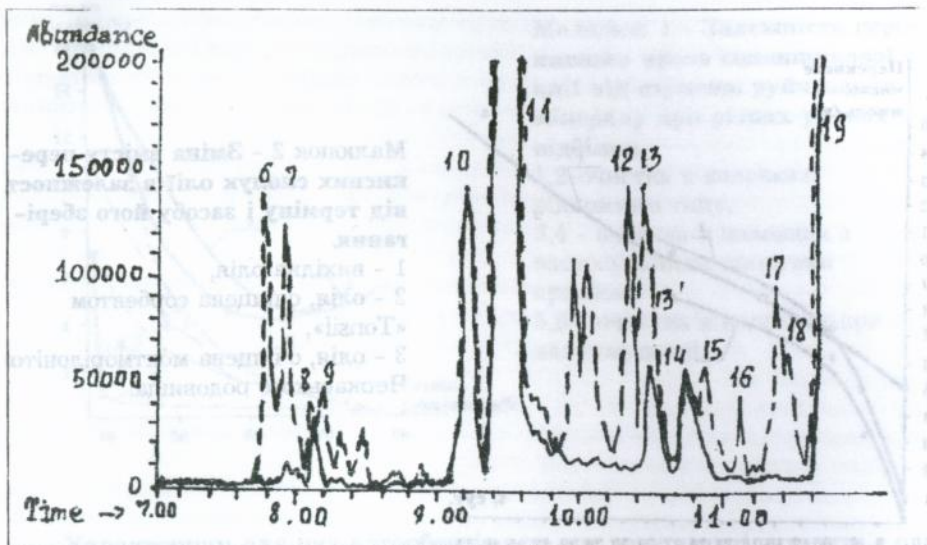
Очищена олія мала показники, що значно нижче вимог ГОСТ.

Ефективне відбілювання олії за допомогою адсорбентів залежить в першу чергу від якісної переробки олії на всіх попередніх ступенях рафінації. При контактному методі очистки виведення перерахованих небажаних домішок набуває особливо важливе значення, так як усі ці домішки потребують для свого виведення додаткових витрат адсорбенту. Це приводить до ускладнень розділу фаз фільтруванням суспензії і значно збільшує втрати олії.

3.3 Можливість використання нових фізико-хімічних методів контролю ефективності адсорбційної очистки.

Для вивчення будови і складу харчових рослинних олій, а також контролю ефективності адсорбційної очистки цих олій з метою підбору найбільш задовільних режимів процесу очистки і відповідних відбілюючих глин був використаний метод хроматомаспектроскопії та ЯМР ^1H і ^{13}C .

Методом хроматомаспектроскопії (ХМС) вивчали ефективність очистки соняшникової олії активованими монтморілонітом, палигорскітом і гідрослюдою. На мал.3 приведені хроматограми похідної та очищеної монтморілонітом олії.



Малюнок 3 - Ділянка хроматограми похідної олії і олії, яка очищена монтморилонітом.

-- - хроматограми похідної олії;

— - хроматограми олії, яка очищена монтморилонітом.

Так як встановлення структурно-групового складу олій не складало мети даного дослідження, зупинимося лише на якісних відмінностях складу олій до і після їх очистки відбілювальними глинами.

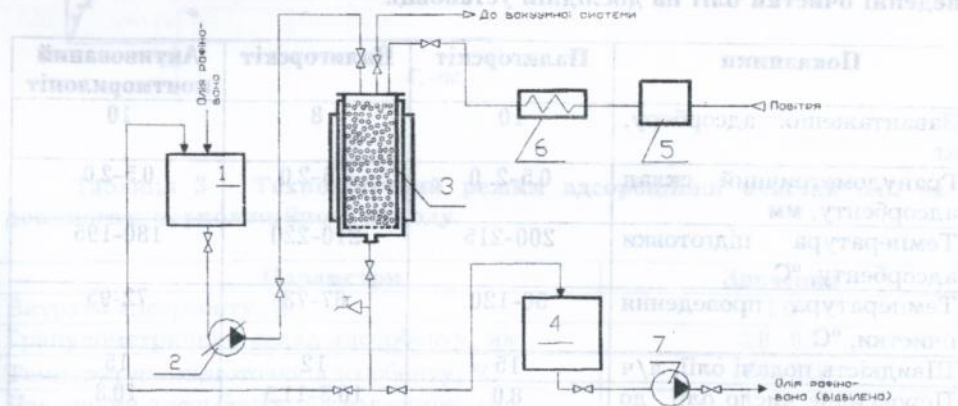
Зрівняння хроматограм соняшникової олії до і після очистки відбілювальними глинами показує, що більшість піків практично не змінилось. Це вказує на те, що головна частина структурно-групового складу олії не змінюється в процесі її очистки. Проте окремі піки суттєво змінилися. Деякі речовини повністю зникають з олії в процесі очистки. В основному це примісні сполуки. Аналіз змін в хроматограмах олій, оброблених глинами, показує, що після очистки в першу чергу виводяться речовини з ненасиченими зв'язками. Можливо, що вони в першу чергу піддаються окисленню, тому з'являються шкідливі домішки, які виводяться адсорбційною очисткою відбілювальними глинами. Із приведеного порівняльного аналізу хроматограм олій, очищених різними глинами, слідує важливий висновок, що для виведення всіх небажаних домішок із продуктів необхідно застосування адсорбентів, які складаються із набору різних по природі відбілювальних глин.

Із аналізу складних спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C зроблено висновок, що груповий склад олії після її очистки дисперсними мінералами в цілому не змінюється. Незначні зміни в інтенсивності окремих піків вказують на видалення окисних сполук, проте їх незначна кількість в олії не дає змоги провести кількісну оцінку процесу очистки.

4 Дослідження процесів адсорбційної очистки соняшникової олії глинистими мінералами в промислових умовах.

4.1 Розробка режимів адсорбційної очистки соняшникової олії відбілювальними глинами на дослідній установці перколяційним методом.

Результати лабораторних досліджень, розглянуті раніше, були використані при розробці технічного завдання на проектування і виготовлення дослідної установки для відпрацювання технологічного режиму адсорбційної очистки соняшникової олії. Завантаження адсорбенту передбачалось в змінних патронах. На мал. 4 приведена схема адсорбційної очистки олії перколяційним методом.



Малюнок 4 - Схема адсорбційної очистки соняшникової олії перколяційним методом.

Обладнання: 1 - ємкість похідної олії, 2 - насос-дозатор олії, 3 - адсорбер, 4 - ємкість очищеної олії, 5 - повітряний компресор, 6 - нагрівач повітря, 7 - насос.

Дослідна установка була спроектована і виготовлена Вінницьким проектно-конструкторським і технологічним інститутом (ПКТИ) НВО "Спектр" і встановлена на Вінницькому ОЖК.

При відпрацюванні технологічних режимів використовувались природний палигорскіт і активований монтморилоніт. Було встановлено, що режим сушки адсорбенту досягається на протязі 3 годин при початковому нагріві кожуху адсорбера до 220-240 °С. Були встановлені оптимальна температура проведення очистки, вплив гранулометричного складу адсорбенту на швидкість протікання олії і ріст тиску подачі олії в адсорбер.

Встановлено, що для даного об'єму і розмірів адсорберу найбільш прийнятним є гранулометричний склад в межах 0,5-2,0 мм. При цьому швидкість подачі олії складає 15-17 л/год.

Випробування проводилось на природному палигорскіті. В адсорбер було завантажено 8 кг палигорскіту гранулометричного складу 0,5-2,0 мм, сушка його виконана при температурі 220 °С. Безперервна очистка соняшникової олії з пероксидним числом 10 ммоль/кг на одному завантаженню адсорбенту продовжувалась 5 діб. Одержано 1176 л олії з пероксидним числом 1,92 ммоль/кг.

Основні показники цього і попередніх експериментів приведені в табл.2. Як видно із таблиці, у всіх випадках якість олії після очистки значно вище, ніж того потребує стандарт.

Таблиця 2 - Основні показники експериментів, отриманих при проведенні очистки олії на дослідній установці.

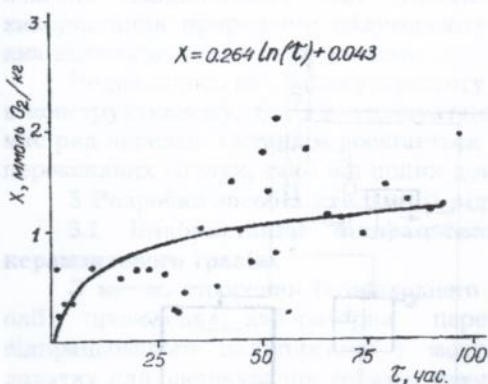
| Показники | Палигорскіт | Палигорскіт | Активованій монтморилоніт |
|--|-------------|-------------|---------------------------|
| Завантаження адсорберу, кг | 10 | 8 | 10 |
| Гранулометричний склад адсорбенту, мм | 0.5-2.0 | 0.5-2.0 | 0.5-2.0 |
| Температура підготовки адсорбенту, °С | 200-215 | 210-220 | 180-195 |
| Температура проведення очистки, °С | 50-120 | 67-73 | 72-95 |
| Швидкість подачі олії, л/ч | 15 | 12 | 15 |
| Пероксидне число олії до очистки, ммоль/кг | 8.0 | 10.3-11.5 | 10.3 |
| Пероксидне число очищеної олії, ммоль/кг | 0.5-3.5 | 0.2-1.92 | 0.7-1.2 |
| Тиск подачі олії, атм | 0.15-1.55 | 0.15-1.55 | 1.1-1.4 |
| Загальна кількість очищеної олії, л | 90 | 1176 | 104 |

На мал.5 приведена залежність пероксидного числа соняшникової олії від часу пропускання через адсорбційну колону з палигорскітом в час проведення досліджень на довготривалість роботи адсорбенту.

Як видно з малюнка, очищена олія мала значення пероксидного числа набагато менше, ніж вимагає ГОСТ.

Базуючись на результатах лабораторних і дослідних досліджень, можна впевнено запропонувати технологічний режим адсорбційної очистки перколяційним методом для соняшникової олії в дослідно-промислових випробуваннях (табл.3).

Експериментальні дані згладжені по методу найменших квадратів логарифмічної кривої загального виду.



Малюнок 5 - Залежність перекисного числа від часу пропускання олії через адсорбційну колонку з палигорскітом.

Таблиця 3 - Технологічний режим адсорбційної очистки олії за допомогою перколяційного методу.

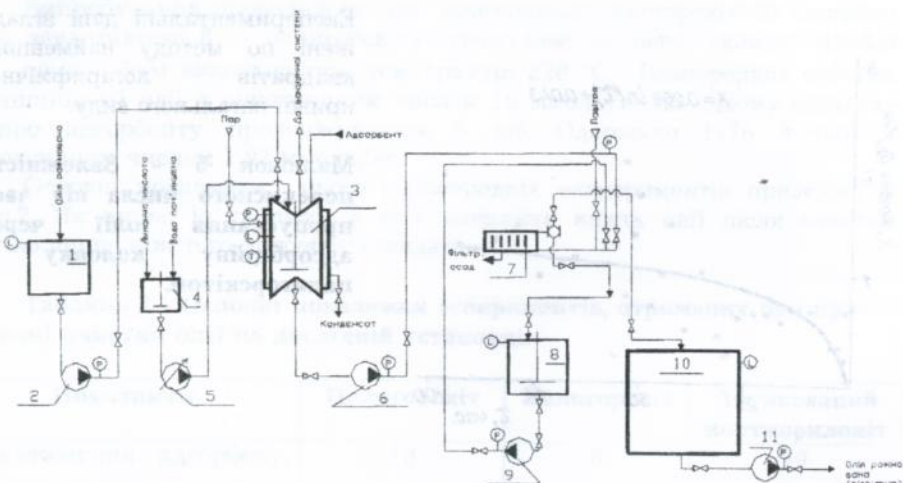
| Параметри | Значення |
|--|---------------|
| Витрати адсорбенту, % | 1.0 |
| Гранулометричний склад адсорбенту, мм | 2.0 - 0.5 |
| Температура підготовки адсорбенту, °С | 180 - 220 |
| Час сушки адсорбенту під вакуумом, год | 3.0 |
| Швидкість подачі олії, л/ч | 15-17 |
| Об'єм олії/об'єм адсорбенту | не більше 2.0 |
| Тиск подачі олії в адсорбер, атм | до 2.0 |

Таким чином, дослідні випробування підтвердили ефективність запропонованих адсорбентів і перспективність їх використання в процесі адсорбційної очистки олії. Найбільш важливим є висновок про те, що в умовах перколяційної очистки можливо використання неактивованого природного мінералу - палигорскіту, що значно знижує собівартість процесу. При витраті адсорбенту 1,0% від маси олії пероксидне число олії значно нижче, ніж того потребує ГОСТ.

4.2 Проведення робіт адсорбційної очистки соняшникової олії відбілюними глинами на дослідно-промисловій установці контактним методом.

На Вінницькому олієжиркомбінаті були проведені дослідно-промислові випробування адсорбційної очистки соняшникової олії з використанням в якості адсорбенту палигорскіту.

Схема технологічної лінії очистки соняшникової олії контактним методом приведена на мал.б.



Малюнок 6 - Схема адсорбційної очистки олії контактним методом.
 Обладнання: 1 - ємкість похідної олії, 2 - насос, 3 - вакуум-відбійний апарат, 4 - ємкість розчину лимонної кислоти, 5 - насос-дозатор кислоти, 6 - насос суспензії, 7 - рамний фільтр, 8 - ємкість суспензії, 9 - насос, 10 - ємкість очищеної олії, 11 - насос.

Базуючись на результатах лабораторних і дослідно-промислових досліджень адсорбційної очистки олії доцільно запропонувати технологічний режим для проведення відбілювання в промислових умовах з застосуванням контактної методу (табл.4).

Таблиця 4 - Технологічний режим адсорбційної очистки соняшникової олії контактним методом.

| Параметри | Значення | Час, хв. |
|--|-----------|----------|
| Витрати адсорбенту (палігорскіту), % від кількості олії | 3 | - |
| Гранулометричний склад, мм | 0,07-0,08 | - |
| Витрати розчину лимонної кислоти, кг/т олії | 1 | - |
| Температура олії при вакуумуванні, °С | 60 | 60-90 |
| Температура олії при подачі розчину лимонної кислоти, °С | 60 | 20 |
| Температура олії при подачі адсорбенту, °С | 80 | 15 |
| Температура очистки олії, °С | 104-110 | 30 |

На основі проведених дослідно-промислових досліджень процесу очистки соняшникової олії контактним засобом встановлено, що використання природного палигорскіту дозволяє отримувати якісну олію, яка відповідає необхідним умовам.

Недивлячись на велику простоту контактного методу очистки олії як в конструктивному, так і в експлуатаційному аспекті, перколяційний засіб має ряд переваг. Останнім досягається більш висока ступінь очистки як від пероксидних сполук, так і від інших домішок.

5 Розробка засобів утилізації відходів адсорбційної очистки.

5.1 Використання відпрацьованих адсорбентів в виробництві керамзитового гравію.

З метою створення безвідходного екологічно чистого процесу очистки олії проведена лабораторна перевірка можливості використання відпрацьованого палигорскіту і монтморилоніту у вигляді органічного додатку для одержуваня керамзитового гравію.

Створення пористої структури керамзиту досягається спучуванням при термічній обробці глинистої сировини газами. Газовиділення і вспучування підвищується при введенні в глинисті породи органічних додатків, в якості яких можуть бути використані відпрацьовані адсорбенти.

В результаті проведених досліджень спучування керамзитового гравію встановлено оптимальну кількість додатків, час, температуру і інтервал спучування.

В табл. 5 приведені експериментальні дані дослідження.

Таким чином, встановлено:

- відпрацьовані масломісткі адсорбенти (відходи процесу очистки олії) є ефективними додатками при виробництві керамзитового гравію. Це дозволить замінити дефіцитні і дорогі нафтопродукти, які використовуються в теперішній час;

- масова частка жиру в відпрацьованих адсорбентах, які мають використовуватися в якості органічного додатку для виробництва керамзитового гравію, не повинна бути нижчою 30%, так як в іншому випадку їх додаток не буде мати ефективної дії на покращення спучування глинистої сировини.

В результаті проведених лабораторних досліджень можна дати попередню позитивну оцінку придатності використання відпрацьованих масломістких адсорбентів для виробництва пористих наповнювачів.

Таблиця 5 - Залежність середньої густоти керамзитового гравію від маслоємкості адсорбентів.

| Кількість додатку, % | Середня густина керамзитового гравію, г/см.куб. | | | |
|---|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | маслоємкість 30% | маслоємкість 40% | маслоємкість 50% | маслоємкість 60% |
| Температура спучування 1120 °С, 5 хвил. | | | | |
| 1.0 | - | 0.63 | 0.54 | 0.47 |
| 2.0 | - | 0.395 | 0.37 | 0.38 |
| 3.0 | 0.46 | 0.34 | 0.325 | 0.31 |
| 4.0 | - | 0.345 | 0.3 | 0.29 |
| 5.0 | 0.43 | - | - | - |
| 10.0 | 0.41 | - | - | - |
| Температура спучування 1140 °С, 5 хвил. | | | | |
| 1.0 | - | 0.58 | 0.54 | 0.6 |
| 2.0 | - | 0.36 | 0.31 | 0.42 |
| 3.0 | 0.37 | 0.33 | 0.28 | 0.29 |
| 4.0 | - | 0.32 | 0.27 | 0.28 |
| 5.0 | 0.35 | - | - | - |
| 10.0 | 0.32 | - | - | - |
| Температура спучування 1160 °С, 5 хвил. | | | | |
| 1.0 | - | 0.41 | 0.41 | 0.6 |
| 2.0 | - | 0.27 | 0.26 | 0.41 |
| 3.0 | 0.26 | 0.24 | 0.23 | 0.275 |
| 4.0 | - | 0.22 | 0.22 | 0.255 |
| 5.0 | 0.21 | - | - | - |
| 10.0 | 0.19 | - | - | - |

5.2 Використання відпрацьованих адсорбентів у виробництві будівного вапна.

Була розроблена технологія, при якій відпрацьована відбільна глина (масова частка жиру, % - 23,5) використовувалась в якості додатку при виробництві будівного вапна. До вапняку добавлялась відпрацьована глина в кількості 10% від маси, суміш випалювалась в печі при температурі 1200 °С. Час випалу склав 40 хвил. В результаті випалу отримане вапно, що відповідає вимогам ДСТ 9179-77 "Вапно будівне".

На розробку отримано «Акт проведення випробувань в промислових умовах випалу вапняку з додаванням відпрацьованих відбільних глин».

ВИСНОВКИ

1. На основі проведених систематичних досліджень ефективності адсорбційної очистки соняшникової олії природними дисперсними мінералами більше 5 різних родовищ України вперше встановлено, що найбільш ефективним є природний палигорскіт Черкаського родовища, який майже не поступається деяким активованим глинам.

2. Встановлена кореляція між ступінню активування поверхні дисперсних мінералів кислотами та ефектом очистки олії цими адсорбентами.

3. Показано, що присутність кисню повітря в неочищеній олії та в порах адсорбенту значно погіршує ефективність відбілки. Запропоновані засоби попереднього видалення повітря з системи відбілювання.

4. Використання сучасних фізико-хімічних досліджень - маспектрометрії та ЯМР ^1H та ^{13}C - дозволило встановити, що в процесі контакту соняшникової олії з адсорбентом структурно-груповий склад практично не змінюється. Спостерігається видалення окисних вуглеводнів, масова частка яких в олії не перевищує 0,01%.

5. Доказано, що в умовах перколяційної очистки соняшникової олії можливо використання неактивованого природного палигорскіту Черкаського родовища, що значно знижує собівартість і простоту очистки, очищена олія задовольняє вимогам ГОСТ.

6. Проведено порівняння ефективності та економічності контактного та перколяційного способів очистки соняшникової олії. Показано, що контактний спосіб більш простий в конструктивному виконанні та доступний діючим заводам. Він не потребує суттєвих змін в технології виробництва олії. Проте контактний спосіб менш ефективний в очистці, потребує більших втрат олії, енергозатрат та додаткового устаткування на фільтрацію. Перколяційний спосіб більш ефективний в очистці олії, потребує менших витрат адсорбенту, енергії, його можна повністю автоматизувати. Проте, для реалізації цього способу необхідно розробляти додаткове устаткування, ретельно відпрацьовувати технологічні режими.

7. Розроблено технологічний регламент адсорбційної очистки соняшникової олії палигорскітом.

8. Запропоновано засоби утилізації відпрацьованих адсорбентів для виробництва спученого керамзитового гравію та будівного вапна. Це дає змогу вважати розроблену технологію очистки соняшникової олії природними дисперсними мінералами екологічно чистою та безвітходною.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. І.Марцін, В.Манк, В.Пістолькорс, Б. Дехтерман, Л.Фіалковська. Очищення соняшникової олії глинистими мінералами. "Харчова і переробна промисловість", квітень 1996 р, с.18-20.

2. В.Манк, І.Марцін, Л.Фіалковська. Про можливість використання дисперсних мінералів для відбілки соняшникової олії. "Хімічна промисловість України", N4, 1997 р, с.30-33.

3. В.Манк, Л.Фіалковська, І.Марцін. Шляхи використання відходів адсорбційної очистки олій. "Экотехнология и ресурсосбережение", N4, 1997 р, с.71-72.

Особистий науковий внесок автора: підбрані ефективні адсорбенти українських родовищ для очистки соняшникової олії від домішок (1,2); показано шкідливий вплив кисню повітря на ефективність відбілки, запропоновано засоби попереднього видалення повітря із системи

відбілення (1); визначено виробничі технологічні параметри процесу відбілювання перколяційним і контактним методами (1,2); розроблені засоби утилізації відпрацьованих адсорбентів (3).

Фіалковська Л.В. Адсорбційна очистка соняшникової олії природними дисперсними мінералами.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфюмерно-косметичних продуктів. Харківський державний політехнічний університет, Харків, 1997.

Захищається 3 публікації. На основі проведених досліджень ефективності адсорбційної очистки соняшникової олії природними дисперсними мінералами вперше встановлено, що найбільш ефективним адсорбентом являється природний палигорскіт. Встановлена кореляція між ступінню активування поверхності природних мінералів кислотами і ефективністю очистки олії цими адсорбентами. Показаний негативний вплив кисню повітря на ефект відбілювання, запропоновані засоби попереднього видалення повітря із системи відбілювання. Доказано, що в умовах перколяційної очистки олії можливо застосування неактивованого палигорскіту. Проведено зрівняння ефективності і економічності контактного і перколяційного засобів. Запропоновані засоби утилізації відпрацьованих адсорбентів для виробництва керамзитового гравію і будівного вапна.

Fialkovskaya L. V. Adsorbent clearing of sunflower oil natural dispersedly by minerals.

Dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of engineering science on a speciality 05.18.06 - technology of fats, radio oils and parfum of cosmetic products. Kharkov state polytechnical university, Kharkov, 1997.

3 publications are protected. On the basis of the carried out researches of efficiency adsorbent of clearing of sunflower oil natural dispersedly by minerals for the first time is established, that most effective adsorbent is natural palygorskit. The correlation between a degree active of a surface of natural minerals by acids and efficiency of clearing of oil by these adsorbent is established. The negative influence of oxygen of air on effect cleaning is shown, the ways of preliminary removal of air from system of bleaching are offered. Is proved, that in conditions clearing of oil the application not activated palygorskit is possible. The comparison of efficiency and profitability contact and flowing of ways is carried out. The ways utilities fulfilled Adsorbents for manufacture bilding materials are offered and building notify.

Фіалковская Л.В. Адсорбционная очистка подсолнечного масла природными дисперсными минералами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 – технологии жиров, эфирных масел и

парфюмерно-косметических продуктов. Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1997.

Защищается 3 публикации. На основании проведенных исследований эффективности адсорбционной очистки подсолнечного масла природными дисперсными минералами впервые установлено, что наиболее эффективным адсорбентом является природный палыгорскит. Установлена корреляция между степенью активирования поверхности природных минералов кислотами и эффективностью очистки масла этими адсорбентами. Показано негативное влияние кислорода воздуха на эффект отбеливания. Предложены способы предварительного удаления воздуха из системы отбеливания. Доказано, что в условиях перколяционной очистки масла возможно применение неактивированного палыгорскита. Проведено сравнение эффективности и экономичности контактного и перколяционного способов. Предложены способы утилизации отработанных адсорбентов для производства керамзитового гравия и строительной извести.

Ключові слова: олія, адсорбент, відбілювання, технологічний режим, перколяційна очистка, контактний метод.

Підписано до друку 10.10.1997 р.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0,93.

Тираж 100 прим. Замовлення № 97-572.01.

Надруковано фірмою "КОНТИНЕНТ"

м. Вінниця, вул. Козицького, 13, т. 35-35-20.

AB 38.576