

И.М.Товбин
Н.Л.Меламуг
А.Г.Сергеев

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ

Одобрено Ученым советом Государственного комитета по профессионально-техническому образованию в качестве учебного пособия для профессионально-технических училищ

Товбин И. М. и др.

Т50 Гидрогенизация жиров/Товбин И. М., Меламуд Н. Л., Сергеев А. Г. — М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1981. — 296 с.

В пер.: 65 к.

В книге описан комплекс производственных процессов, осуществляемых на гидрогенизационных предприятиях. Приведены краткие сведения о составе и физико-химических свойствах перерабатываемых жиров и масел и требования к качеству получаемого саломаса. Описаны основные технологические схемы производства, в том числе щелочная рафинация и отбеливание гидрируемых жиров, получение водорода и катализаторов, схемы гидрогенизации жиров в аппаратах периодического и непрерывного действия на суспендированных и стационарных катализаторах. В отдельных главах даны физико-химические основы процесса гидрогенизации жиров, а также схемы и аппараты для получения твердых пластичных жиров методом перэтерификации.

Книга предназначена для подготовки квалифицированных рабочих в профессиональных технических училищах и может быть использована при профессиональном обучении рабочих на производстве.

Т 31704—020 —20—81 (П. П.) 2905000000 35.782
044(01)—81 6П7.57

Рецензенты:

канд. техн. наук Б. Н. ЧУБИНИДЗЕ,
канд. хим. наук И. Б. ЧЕКМАРЕВА

ВВЕДЕНИЕ

В рационе человека большое значение имеют жиры, которые обеспечивают в среднем до 30% калорийности продуктов питания. Жиры и масла используются также и в технике для выработки мыла, лакокрасочной продукции и др.

В общей структуре жиров — масел, вырабатываемых в нашей стране, примерно 65% принадлежит растительным маслам. Их вырабатывают из сырья, которое поставляет сельское хозяйство. Часть растительных масел непосредственно в жидком виде используется в питании и для производства различных продовольственных и технических товаров, а большая часть подвергается химической обработке, в результате которой из жидких масел, как правило, получают пластичный или твердый салообразный продукт, получивший товарное название «саломас».

Саломас является основным сырьем для выработки разнообразной маргариновой продукции, твердого хозяйственного и туалетного мыла, стеарина и ряда других промышленных изделий. Производство саломаса заключается в присоединении к исходному сырью водорода при нагревании в присутствии катализатора. Этот процесс осуществляется на гидрогенизационных заводах. Процесс присоединения водорода называют гидрогенизацией (от латинского слова Hydrogenium — водород).

Зарождение промышленной гидрогенизации жиров относится к началу XX в. В 1909 г. в Нижнем Новгороде был построен первый в России и один из первых в мире гидрогенизационный завод. Вслед за ним в течение короткого времени появился еще ряд заводов.

Возникновение и развитие гидрогенизационного производства в нашей стране на первом этапе были обусловлены стремлением заменить в мыловарении твердые топленые животные жиры, значительная часть которых поступала по импорту, более дешевым и доступным отечественным сырьем — подсолнечным и хлопковым растительными маслами. Новый большой размах гидрогенизационное производство получило с начала тридцатых годов благодаря возникновению в нашей стране маргариновой промышленности, для которой саломас является основным видом жирового сырья.

Одновременно со строительством маргариновых заводов строились новые и расширялись действующие гидрогенизационные за-

воды, которые в дальнейшем для краткости будут называться гидрозаводами.

В настоящее время в стране работает 28 гидрозаводов, которые вырабатывают более 1 млн. 200 тыс. т саломаса. По выработке саломаса СССР занимает второе место в мире.

Как правило, гидрозаводы входят в состав масло-жировых и жировых комбинатов. Комбинирование гидрозаводов с предприятиями, производящими исходное сырье (растительное масло), и с заводами, перерабатывающими саломас в конечные товары народного потребления, улучшает технико-экономические показатели и эффективность производства.

Советские ученые, специалисты и новаторы производства внесли большой вклад в создание научной основы и в развитие техники и технологии гидрогенизации жиров. За разработку и широкое внедрение непрерывных методов гидрогенизации жиров, позволивших значительно повысить мощность гидрозаводов, группе ученых, специалистов и новаторов производства в 1968 г. присуждена Государственная премия.

Большое влияние на ход технологического процесса и качество получаемой продукции оказывает чистота применяемого сырья и материалов. В соответствии с этим каждый гидрозавод включает в свой состав цех или участок рафинации (очистки) исходных растительных масел и других жиров.

Качество саломаса в большой мере зависит также от тщательности ведения технологических операций на всех стадиях производства. Следовательно, к гидрогенизационному производству в полной мере относится задача повышения эффективности производства и качества работы.

Гидрогенизационное производство относится к числу материалоемких: на выработку 1 т саломаса расходуется более 1000 кг рафинированных жиров, до 80 м³ водорода, примерно 400 кВт·ч электроэнергии (включая производство водорода) и 0,5—0,6 т пара. Поэтому экономное использование сырья, материалов, топлива и электроэнергии является важной задачей коллективов заводов. Достаточно сказать, что экономия только 0,1% жиров на заводе мощностью 150 т/сут снижает расход жиров почти на 50 т в год, что составляет около 35 тыс. руб., а экономия 1% электрической энергии позволяет снизить расход электроэнергии почти на 600 кВт·ч в сутки.

Основное производство на гидрогенизационных заводах отличается довольно высоким уровнем механизации. Ручные процессы сохранились лишь на немногих вспомогательных операциях, в том числе на чистке фильтр-прессов и приготовлении катализатора. В то же время на гидрозаводах еще медленно внедряются методы автоматического контроля и управления технологическими операциями.

Современный гидрозавод состоит из нескольких цехов (участков): приемки и хранения сырья, рафинации жирового сырья, производства водорода, приготовления катализатора, собственно гид-



рогенизации, отделения отработавшего катализатора, приемки и хранения готового саломаса.

Взаимная увязка отдельных участков гидрогенизационного производства и квалификация основного персонала, занятого на этих участках, показаны на схеме (см. с. 5)

Гидрогенизационное производство на всех участках и операциях, где работа ведется с водородом, относится к взрывоопасным. Рабочие гидрогенизационного производства обязаны вести процесс в полном соответствии с правилами техники безопасности и при опасности возникновения аварийной обстановки быстро принимать меры, предупреждающие возможность несчастных случаев.

В последние годы в практику работы масло-жировой промышленности внедряется новый метод получения пластичных жиров для маргаринового производства, известный под названием «перетерификация жиров». При этом смесь твердых и жидких жиров и масел обрабатывается в определенных условиях в присутствии специальных катализаторов, благодаря чему получается однородный пластичный продукт, используемый в рецептурах маргарина и кулинарных жиров.

Настоящее учебное пособие предназначено для подготовки квалифицированных рабочих по гидрогенизации жиров в профессионально-технических училищах. Оно может быть также использовано для подготовки рабочих на производстве.

Оборудование гидрогенизационного производства изучают по отдельной программе. Поэтому в данную книгу включены лишь общие сведения о конструкции и принципе работы применяемых машин и аппаратов, необходимые обслуживающему персоналу для понимания хода технологических процессов и условий обслуживания оборудования.

В книге приведены в основном типовые технологические схемы и методы работы, утвержденные Министерством пищевой промышленности СССР для всех гидрозаводов страны. На отдельных предприятиях могут быть некоторые отклонения, вызванные местными условиями, но основные принципы должны быть выдержаны полностью.

Глава 1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИРОВ И МАСЕЛ

Основной составной частью всех жиров являются триглицериды — соединения, образуемые тремя молекулами жирных кислот и одной молекулой глицерина. Все основные физические и химические свойства разнообразных жиров обусловлены составом и строением образующих их жирных кислот и их размещением в триглицеридах.

Ниже приведены краткие сведения о жирных кислотах, входящих в состав жиров, перерабатываемых на гидрогенизационных заводах.

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Основные сведения и характеристика

Это органические кислоты, которые, за редким исключением, состоят лишь из атомов углерода (химический символ С), водорода (Н) и кислорода (О).

Эти элементы располагаются в молекуле жирной кислоты по определенной системе. В каждой жирной кислоте имеются карбоксильная группа и углеводородная цепь.

Кислотные свойства жирным кислотам придает карбоксильная группа ($-\text{COOH}$).

Природные жирные кислоты в большинстве своем содержат лишь одну карбоксильную группу, которая расположена на одном из концов молекулы. На противоположном конце расположена другая концевая группа — метильная, состоящая из одного атома углерода и трех атомов водорода ($-\text{CH}_3$). Между метильной и карбоксильной группами размещается различное число углеродных атомов (от 0 до 30), образующих углеродные цепи различной длины. Часть жирной кислоты, включающая метильную группу и все остальные углеродные атомы до карбоксильной группы, составляет углеводородную цепь, обычно обозначенную буквой R.

Радикалом называют остаток молекулы жирной кислоты, т. е. атомную группу, не несущую электрического заряда, которая остается неизменной в данной реакции, что не исключает возможности изменений этого радикала в других химических реакциях. Радикал

жирной кислоты обозначают R—CO— и называют ацильной группой.

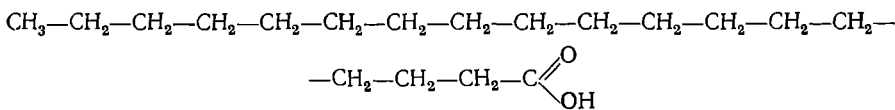
Радикалы жирных кислот содержат различное число атомов углерода. Однако отличия радикалов друг от друга не исчерпывается числом углеродных атомов в цепочке. Важное значение имеет число атомов водорода, связанных с каждым атомом углерода.

Углерод (четырехвалентный элемент) может находиться в радикале жирной кислоты в виде метильной —CH₃ или метиленовой —CH₂— групп, в которых три или две валентности углерода заняты водородом, а другие — с предыдущим и последующим атомами углерода. Следовательно, в этом случае все четыре валентности углерода заняты, т. е. насыщены. Радикалы жирных кислот, углеродные цепи которых представлены метиленовыми группами (—CH₂—), входят в состав насыщенных жирных кислот. Но часть углеродных атомов радикала жирных кислот может находиться там в виде групп —CH=. У такого углеродного атома только одна валентность занята водородом, другая соединена с предыдущим атомом углерода, и еще остаются две свободные валентности. Они расходятся на связь с последующим атомом углерода, образуя двойную связь.

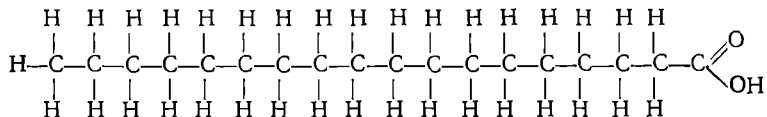
Радикалы жирных кислот, в цепочке которых находятся углеродные группы с двойными связями, образуют ненасыщенные жирные кислоты.

Насыщенные жирные кислоты. Радикалы этих жирных кислот образованы в основном метиленовыми группами.

Ниже приводится развернутая химическая формула одной из насыщенных жирных кислот (стеариновой), содержащей в молекуле 18 атомов углерода, из них по одному в составе карбоксильной и метильной групп в начале и конце молекулы и 16 в виде метиленовых групп, образующих углеродную цепь.



Структурную формулу этой жирной кислоты можно изобразить следующим образом:

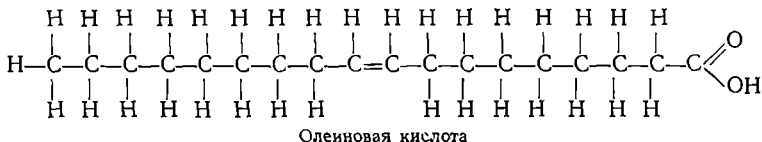


Стеариновая кислота

Стеариновая кислота входит в состав большинства растительных масел и животных жиров. Наибольшее количество ее находится в животных жирах и гидрированных растительных маслах (особенно в техническом саломасе).

Ненасыщенные жирные кислоты. Эти кислоты отличаются друг от друга главным образом числом двойных связей, входящих в молекулу кислоты.

Например, в состав молекулы олеиновой кислоты, как и стеариновой, входит 18 углеродных атомов. Но у олеиновой кислоты имеется две группы $-\text{CH}=\text{}$, образующие двойную связь, находящуюся между 9-м и 10-м атомами углерода, считая от карбоксильной группы,



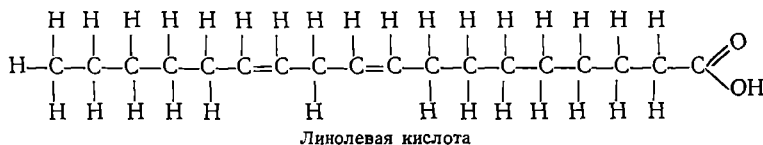
Как видно из приведенных структурных формул, в молекуле олеиновой кислоты по сравнению со стеариновой меньше на 2 атома водорода.

Олеиновая кислота принадлежит к числу наиболее распространенных жирных кислот. Она присутствует в составе почти всех природных жиров и масел. Особенно много олеиновой кислоты содержится в оливковом масле (до 83%), в арахисовом (до 70%), подсолнечном (до 35%), в хлопковом (до 27%) и др.

В составе различных масел и жиров встречаются жирные кислоты, в молекулу которых входит одна, две и до шести двойных связей.

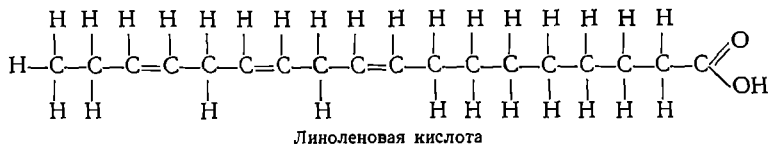
Ниже приведены структурные формулы ненасыщенных жирных кислот с двумя, тремя и пятью двойными связями.

Линолевая кислота с двумя двойными связями в положении 9—10 и 12—13, считая от карбоксила,



У линолевой кислоты на 4 атома водорода меньше, чем у стеариновой, и на 2 атома меньше, чем у олеиновой кислоты. Линолевая кислота входит в состав большинства вырабатываемых в нашей стране растительных масел. Особенно много ее содержится в подсолнечном (до 72%), хлопковом (до 60%) и соевом (до 56%) маслах.

Линоленовая кислота с тремя двойными связями в положении 9—10, 12—13 и 15—16, считая от карбоксила,



рода. Число атомов кислорода, входящих в карбоксильную группу, остается постоянным и равно 2. В общем виде состав насыщенных жирных кислот может быть представлен формулой $C_nH_{2n}O_2$, где n — число атомов углерода в молекуле.

У ненасыщенных жирных кислот число атомов водорода снижается на две единицы на каждую двойную связь.

Строение и физико-химические свойства

Строение жирных кислот. Исследованиями установлено, что углеродные атомы в молекулах жирных кислот располагаются так, что их центры укладываются на двух параллельных линиях.

На рис. 1 показаны модели молекул жирных кислот в большом увеличении.

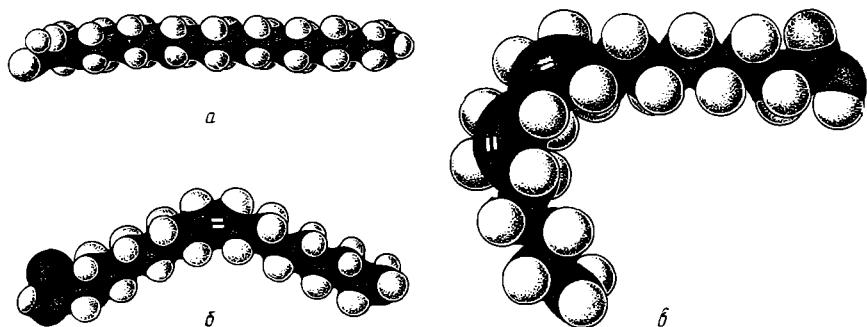


Рис. 1. Модели жирных кислот: *a* — стеариновой; *б* — олеиновой; *в* — линолевой.

У ненасыщенных жирных кислот (олеиновая, линолевая) наблюдается сильно выраженный изгиб углеродной цепи. У олеиновой кислоты, у которой одна двойная связь, имеется один изгиб, на модели одной из линолевых кислот, у которой две двойные связи, — два изгиба в углеродной цепи. Аналогичная картина наблюдается в структуре других жирных кислот.

Показателем количества содержащихся в жирных кислотах двойных связей, или степени ненасыщенности, является йодное число.

Йодное число (й. ч.) показывает количество граммов йода, присоединяющегося в определенных условиях к 100 г жирных кислот или жира (иногда йодное число вместо граммов выражают в % йода)

Йодное число жиров, содержащих жирные кислоты с большим количеством двойных связей, больше. У всех насыщенных жирных кислот оно равно 0. Так, у олеиновой кислоты (одна двойная связь) й. ч.=89,9; у линолевой (2 двойные связи) й. ч.=181,1; у линоленовой (3 двойные связи) й. ч.=273,5; у клупанодоновой (5 двойных связей) й. ч.=384,0 и т. д. Чем выше йодное число

жирных кислот, тем больше требуется водорода на их гидрогенизацию.

Физико-химические свойства. Физико-химические свойства жирных кислот находятся в прямой зависимости от их строения.

В табл. 1 приведены основные физико-химические показатели некоторых природных жирных кислот, встречающихся в практике работы гидрозаводов.

Таблица 1

Кислота	Краткая химическая формула	Молекулярная масса	Температура, °С		Йодное число, г
				застывания (титр)	

Насыщенные кислоты

Каприновая	$C_{10}H_{20}O_2$	172,3	31,6	31,2	—
Лауриновая	$C_{12}H_{24}O_2$	200,2	44,2	43,9	—
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	228,3	53,9	54,1	—
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	256,4	63,1	62,8	—
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,4	69,6	69,3	—
Арахидовая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,5	75,3	74,4	—
Бегеновая	$C_{22}H_{44}O_2$	340,6	79,9	79,7	—
Лигноцеринная	$C_{24}H_{48}O_2$	368,6	84,2	83,0	—

Ненасыщенные кислоты

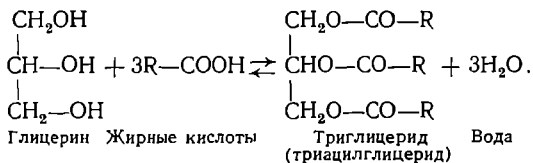
Пальмитолеиновая	$C_{16}H_{30}O_2$	254,4	0,5	—	99,8
Петрозелиновая	$C_{16}H_{34}O_2$	282,3	30,0	—	89,9
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282,3	13,4	—	89,9
Элаидиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282,3	46,5	—	89,9
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,3	—5 ÷ —5,2	—	181,1
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,2	—10 ÷ —11,0	—	273,5
Гадолениновая	$C_{20}H_{38}O_2$	310,5	—	—	81,7
Арахидоновая	$C_{20}H_{32}O_2$	304,5	—49,5	—	333,5
Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	338,6	—34,7	—	75,0
Клупанодоновая	$C_{22}H_{34}O_2$	330,5	—78,0	—	384,0

ГЛИЦЕРИН И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

В состав жиров кроме жирных кислот входит глицерин.

Глицерин представляет собой бесцветную вязкую при обычных условиях жидкость, хорошо растворяющуюся в воде, молекулярная масса его 92,1, химическая формула $C_3H_8O_3$. Глицерин является трехатомным спиртом, так как содержит три гидроксильных группы —ОН.

При взаимодействии спиртовых групп глицерина с жирными кислотами образуются сложные эфиры — глицериды (триацилглицериды).

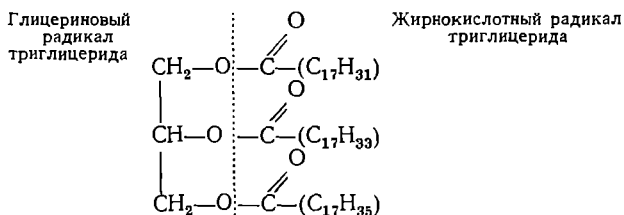


Взаимодействие глицерина с жирными кислотами, при котором образуются сложные эфиры, носит название этерификации. Реакция глицерина с жирными кислотами протекает ступенчато, последовательно. Сначала с глицерином взаимодействует одна молекула жирной кислоты с образованием моноглицерида, затем присоединяется вторая молекула жирной кислоты и образуется диглицерид, и, наконец, после присоединения третьей молекулы жирной кислоты получается триглицерид¹.

Реакция глицерина с жирными кислотами обратима, т. е. наряду с образованием сложного эфира происходит взаимодействие его с водой (реакция гидролиза эфиров), в результате чего в реакционной массе вновь образуются последовательно диглицериды, моноглицериды и глицерин.

В природе редко встречаются жиры, молекулы глицеридов которых состоят из жирных кислот одного состава и строения. Как правило, с молекулой глицерина связаны три или, по крайней мере, две разных жирных кислоты. Этим обусловлено очень большое разнообразие глицеридов, образуемых различным сочетанием в молекуле жирных кислот, отличающихся между собой числом углеродных атомов, числом и расположением двойных связей.

Ниже приведена формула одного из глицеридов, входящего в состав подсолнечного масла. Он содержит в своем составе по одной молекуле линолевой, олеиновой и стеариновой кислот.



Вместо указанных жирных кислот в составе глицеридов могут быть другие в различном сочетании и расположении. Большое разнообразие в строении молекул глицеридов различных видов жиров и масел существенно влияет на их физические и химические свойства.

Свойства жирных кислот, образующих глицериды, определенным образом влияют на свойства жиров, в состав которых они входят. Если в глицеридах в большом количестве содержатся

¹ В научной литературе наряду с термином «триглицерид» применяется термин «триацилглицерид». В данном учебнике сохранены термины, принятые в производственной практике и в технической литературе.

твердые насыщенные жирные кислоты, то жиры имеют при комнатной температуре твердую консистенцию. Это в основном животные топленые жиры и некоторые растительные масла (кокосовое, пальмовое, пальмоядровое). В составе глицеридов большинства вырабатываемых в нашей стране растительных масел преобладают ненасыщенные жидкие жирные кислоты, поэтому и масла эти относятся к жидким.

Следует подчеркнуть, что жирнокислотный состав колеблется в большом интервале и в значительной мере зависит для растительных масел от селекции масличных культур и климатических условий зоны их произрастания, а для животных жиров от возраста животных и условий их кормления.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЖИРОВ

Жиры обладают определенными физико-химическими свойствами, характерными для каждого вида: молекулярной массой, плотностью, растворимостью, летучестью, температурами вспышки, плавления, застывания, а также йодным числом и показателем преломления.

Молекулярная масса представляет собой сумму произведений атомных масс всех атомов, составляющих молекулу вещества, на число атомов данного вида в молекуле.

Молекулярная масса является одной из важных характеристик чистоты вещества, она повышается с увеличением длины цепи жирных кислот. У основных видов жидких растительных масел средняя молекулярная масса колеблется от 850 до 990, у кокосового и пальмоядрового от 635 до 700, у пальмового 810—860, у большинства животных жиров от 815 до 885.

Плотность является мерой количества вещества, выраженного в килограммах в 1 м³ или в граммах в 1 мл.

Плотность всех жиров ниже плотности воды. Плотность жиров и масел при 15°С колеблется от 911 до 961 кг/м³. С увеличением молекулярной массы жирных кислот плотность жиров повышается. При увеличении температуры плотность жиров понижается и объем, занимаемый ими, соответственно увеличивается. Это надо иметь в виду при нагревании жиров. При смешивании с водой жиры после отстаивания всплывают.

Растворимость — это образование из двух или нескольких компонентов в растворителе однородных систем, обладающих во всех своих частях одинаковыми химическим составом и физическими свойствами.

При температуре до 100°С жиры в воде практически не растворяются. Однако если в сырых жирах содержатся свободные жирные кислоты с относительно низкой молекулярной массой, то они в той или иной мере растворяются в воде и вместе с ней удаляются из жира. Жиры хорошо растворяются во многих органических растворителях (бензине, бензоле, ацетоне, эфире и др.).

В жирах могут растворяться воздух и газы. Например, в живот-

ных жирах при 40°С может растворяться 11—12% об. кислорода или около 9% воздуха. Кислород, в особенности при повышенной температуре, может вызвать активное окисление жиров по месту двойных связей ненасыщенных жирных кислот, что недопустимо. По этой причине нагревание жиров до температуры выше 100°С необходимо вести без доступа воздуха, т. е. под вакуумом или в атмосфере инертного газа — двуокиси углерода, азота.

Летучесть — это концентрация насыщенного пара жидкости (или твердого вещества) в воздухе при данной температуре. С повышением температуры летучесть каждого вещества возрастает. Нейтральные жиры — глицериды — практически не образуют пара и, следовательно, нелетучи. При атмосферном давлении и температуре более 280°С жиры разлагаются с выделением едкого удушливого газа — акролеина. Жиры при этом темнеют и приобретают резкий неприятный запах. Пригорание жиров может начаться и при более низкой температуре, если они находятся в тонком слое на греющей поверхности.

Учитывая это, при нагревании жиров водяным паром надо сначала заполнить аппарат нагреваемым жиром, а затем в греющие змеевики или паровую рубашку пустить водяной пар.

Если в массе жиров находятся в растворенном состоянии свободные жирные кислоты, то они в определенных условиях (высокая температура, низкое остаточное давление, поступление остро-го водяного пара) начинают испаряться и, следовательно, обла-дают летучестью. Количество образующихся при этом паров и их концентрация тем больше, чем ниже их молекулярная масса.

Температура вспышки — это температура, при которой происходит воспламенение смеси горючих паров с воздухом без загорания самой жидкости. Вспышка происходит при соприкосно-вении паровоздушной смеси с пламенем, раскаленным телом или искрой. Температура вспышки жиров лежит в интервале 230—250°С. В масле, получаемом экстракционным методом, остается незначительное количество растворителя, которое снижает темпе-ратуру вспышки масла. В действующих ГОСТах предусматрива-ется показатель температуры вспышки растительных масел не ниже 225—230°С. На гидрогенизационных заводах, когда приходит-ся нагревать жиры до высокой температуры, эту операцию следует проводить без доступа воздуха и при отсутствии источника искре-ния или открытого огня.

Температура плавления — это температура, при кото-рой данное вещество переходит в жидкое состояние из твердого.

Так как жиры представляют сложную систему, образуемую глицеридами различных жирных кислот, то они не обладают резко выраженной температурой плавления, а плавятся в некотором интервале температур. Поэтому температура плавления жиров представляет собой условную величину, характеризующую начало перехода их из твердого состояния в жидкое.

Насыщенные жирные кислоты, содержащие более 8 атомов уг-лерода, при комнатной температуре являются твердыми веществ-

вами, их температура плавления повышается с увеличением длины углеводородной цепи.

Ненасыщенные жирные кислоты при одинаковом с насыщенными числе углеродных атомов остаются мазеобразными или жидкими. Например, насыщенная стеариновая кислота, содержащая 18 углеродных атомов, имеет температуру плавления $69,6^{\circ}\text{C}$. Олеиновая кислота с таким же числом атомов углерода, но с одной двойной связью плавится при $13,4$, а линолевая с двумя двойными связями — при $-5,0 \div -5,2^{\circ}\text{C}$.

Свои свойства жирные кислоты передают жирам, в состав которых они входят. Например, говяжий и бараний топленые жиры, в составе которых более 50% твердых насыщенных жирных кислот, при комнатной температуре остаются твердыми. Подсолнечное, соевое, льняное, арахисовое масла, глицериды которых на 85—90% образованы ненасыщенными жирными кислотами, при комнатной температуре жидкие. Хлопковое масло, в составе которого до 27% насыщенных жирных кислот (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая и др.), при комнатной температуре имеет полужидкую слегка мазеобразную консистенцию.

Твердую консистенцию имеют такие растительные масла, как пальмовое, кокосовое и пальмоядровое, в составе которых преобладают насыщенные жирные кислоты с 12, 14 и 16 атомами углерода в цепи.

Температура застывания (температура кристаллизации) — это температура, при которой жидкость и кристаллы одного и того же вещества находятся в состоянии равновесия. Выше этой температуры вещество находится в жидком состоянии, а ниже — в твердом. Как и температура плавления, температура застывания зависит от жирнокислотного состава жира.

Температура застывания значительно ниже, чем температура плавления. Например, температура плавления свиного жира $28\text{—}48^{\circ}\text{C}$, а температура его застывания $22\text{—}32^{\circ}\text{C}$. Различие между температурами плавления и застывания объясняется тем, что жиры, как и входящие в их состав жирные кислоты, склонны к переохлаждению, что понижает их температуру застывания (кристаллизации).

Йодное число (й. ч.) жиров и масел является показателем числа двойных связей, или степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав глицеридов. Йодное число масла находится в прямой зависимости от количества и йодного числа различных жирных кислот, входящих в его состав. Чем больше в них содержится ненасыщенных жирных кислот и чем больше у этих кислот двойных связей, тем выше йодное число масла. Йодное число измеряется в граммах J_2 (г J_2) или в процентах.

Величина йодного числа является одной из важных характеристик жира при оценке его пригодности для гидрогенизации и для других целей; й. ч. входит также как один из основных показателей в технические требования на готовый саломас.

Так как жирные кислоты с двумя и более двойными связями

легко вступают в различные химические реакции, в том числе с кислородом воздуха, то масла с высоким йодным числом в определенных условиях довольно быстро окисляются. При переработке жиров и масел с высоким йодным числом следует осторожно вести все технологические операции, избегая контакта с воздухом, особенно в нагретом состоянии.

Показатель преломления характеризует содержание ненасыщенных жирных кислот в жирах. Из физики известно, что луч света при переходе из среды одной плотности, например из воздуха, в среду другой плотности, например в жир, претерпевает

Т а б л и ц а 2

Масла и жиры	Плотность при 15° С кг/м³	Температура, °С		Йодное число	Показатель преломления при 20° С
		плавления	застывания		
Растительные масла					
Жидкие					
Арахисовое	911—929	—	—2,5 —3	82—105	1,468—1,470
Горчичное	913—923	—	—8 —16	92—107	1,470—1,474
Кориандровое (жирное)	919—928	—	—2 —5	93—100	1,471—1,474
Кукурузное	924—926	—	—10 —20	111—133	1,471—1,476
Подсолнечное	920—927	—	—16 —19	119—145	1,474—1,478
Рапсовое	911—918	—	От 0 до —10	94—106	1,472—1,476
Соевое	922—934	—	—15 —18	120—141	1,474—1,478
Хлопковое	918—932	—	0—6	100—116	1,472—1,476
Твердые					
Кокосовое	925—926	20—25	14—26	7—12	1,448—1,450*
Пальмовое	921—925	27—30	31—41	48—58	1,453—1,459*
Пальмоядровое	925—935	25—30	19—24	12—20	1,449—1,452*
Животные жиры					
Бараний	937—961	44—55	33—45	35—46	1,450—1,452**
Говяжий	937—953	42—52	30—38	32—47	1,454—1,459*
Свиной	915—923	28—48	22—32	46—66	1,458—1,461*
Кашалотовый (туловищный)	Около 890	20—22	15—20	85—123	1,451—1,452**
Китовый	901—934	18—21	7—19	69—156	1,463—1,474*

* При 40° С.

** При 60° С

преломление. Показатель преломления жиров зависит от их состава и физико-химических свойств. С увеличением молекулярной массы и содержания ненасыщенных жирных кислот показатель преломления повышается. Температура, при которой исследуется жир, также оказывает влияние на этот показатель. Показатель преломления у жиров выше, чем у выделенных из них жирных кислот.

Показатель преломления определяют в рефрактометре.

В табл. 2 приведены некоторые физические и химические показатели жиров и масел, перерабатываемых на гидрозаводах.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИРОВ

К числу важнейших химических реакций жиров, имеющих практическое значение при гидрогенизации, относятся реакции гидролиза (расщепление глицеридов), окисления, насыщения, перэтерификации и изомеризации.

Гидролиз жиров. Соединение жирных кислот с глицерином в молекуле глицеридов не всегда является прочным. В определенных условиях, обязательно в присутствии воды, жирные кислоты отщепляются от глицерина и растворяются в массе жира. Сначала может отщепиться от глицерина одна молекула жирной кислоты, затем вторая и, наконец, третья. В результате этого молекула жира, присоединив три молекулы воды, распадается на три молекулы жирных кислот и одну молекулу глицерина.

Реакция гидролиза жиров ускоряется с повышением температуры и давления, а также в присутствии окислов некоторых металлов (кальция, цинка, натрия и др.).

Количество содержащихся в жире свободных жирных кислот определяют по его кислотному числу или по его кислотности.

Кислотное число показывает количество миллиграммов КОН (гидроксид калия), расходуемого на нейтрализацию свободных жирных кислот, находящихся в 1 г жира.

Кислотное число (к. ч.) обычно бывает высоким у жиров, выработанных из незрелого растительного или лежалого животного сырья, а также в тех случаях, когда сырье или готовые жиры хранились в неблагоприятных условиях или если при переработке сырья нарушался технологический режим. При повышении кислотного числа в жирах начинают интенсивно протекать химические реакции, сопровождающиеся более глубокими изменениями самих жиров.

С повышением кислотного числа возрастает масса отходов при рафинации и соответственно уменьшается выход готового продукта.

Кислотность жира показывает содержание в нем свободных жирных кислот (в % к его массе). Для всех перерабатываемых растительных масел и животных жиров, кроме кокосового и пальмоядрового, считают, что при кислотном числе 1 мг КОН в них присутствует 0,5% свободных жирных кислот (для кокосового и пальмоядрового соответственно 0,4%).

Окисление жиров. В процессе хранения жиров они могут терять свойственные им и приобретать новые вкус и запах. Эти изменения обуславливаются образованием в жирах новых специфических веществ, среди которых наибольшее значение имеют продукты окисления жирных кислот кислородом воздуха.

Жиры, подвергшиеся окислению, как правило, содержат соединений с перекисными группировками. Среди образующихся соединений выделяют гидроперекиси и перекиси, наличие которых характеризует начало процесса окисления. В силу своей высокой реакционной способности они более или менее быстро переходят в различные другие кислородсодержащие стабильные вещества, обладающие интенсивным и часто резким неприятным запахом. Наличие в жире перекисей является первым признаком начавшегося окисления жиров.

Реакции окисления усиливаются в жирах, содержащих жирные кислоты с двумя и более ненасыщенными связями. Повышение температуры интенсифицирует реакцию. Ускорителями окисления являются даже небольшие следы таких металлов, как медь, железо и др.

Существуют некоторые вещества, добавление которых к жирам замедляет реакции окисления. Такие вещества называются антиокислителями. В сырых (неочищенных) маслах имеются природные антиокислители, в рафинированных (очищенных) жирах их почти нет. Поэтому рафинированные жиры надо особенно тщательно защищать от действия воздуха.

Насыщение жиров. Ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав глицеридов различных масел и жиров, в определенных условиях могут присоединять водород и превращаться в насыщенные. Так, в результате присоединения двух атомов водорода к олеиновой кислоте она превращается в стеариновую



Чтобы превратить линолевую кислоту в стеариновую, к ней надо присоединить четыре атома водорода, а к линоленовой — шесть. Если к линолевой кислоте присоединить только два атома водорода, то получается олеиновая кислота. Таких примеров можно привести много.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из каких основных частей образуются молекулы жира?
2. Какие жирные кислоты являются насыщенными и какие ненасыщенными? Как можно превратить ненасыщенные жирные кислоты в насыщенные?
3. Что характеризует йодное число жирных кислот и жира?
4. Как влияет состав жирных кислот на физические и химические свойства образуемых ими глицеридов?
5. Как влияет на молекулярную массу глицеридов состав образующих их жирных кислот? То же, на температуру плавления и застывания?
6. Под влиянием каких условий происходят гидролиз жиров и повышение их кислотного числа?
7. Что происходит при окислении жиров кислородом воздуха? Как это отражается на качестве жиров?

Глава 2. ЖИРОВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА САЛОМАСА

Для гидрогенизации используют разнообразные растительные масла, преимущественно жидкие, а также животные топленые жиры.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Растительные масла получают из семян и плодов растений прессованием или экстракцией (растворением в бензине, гексане). Для облегчения и полноты извлечения масла из сырья его предварительно измельчают и нагревают большей частью в присутствии влаги.

Жидкие масла. Подсолнечное масло получают из семян подсолнечника, который возделывается главным образом в южных районах страны. Это самое распространенное у нас растительное масло. Масло имеет цвет от светло-желтого до светло-коричневого и характерные запах и вкус. Оно широко используется для пищевых целей в натуральном виде, для выработки маргариновой продукции в жидком и гидрированном виде, для производства технического саломаса.

На заводы поступает подсолнечное масло нескольких видов, отличающихся между собой некоторыми физико-химическими и органолептическими показателями.

Хлопковое масло вырабатывают из семян хлопчатника, которые получают в качестве вторичного продукта после отделения волокна от хлопка-сырца.

По ресурсам оно занимает у нас второе место после подсолнечного. Нерафинированное хлопковое масло имеет темный и даже черный цвет. После рафинации масло приобретает золотисто-соломенный цвет и приятный вкус. В таком виде оно широко используется как для пищевых, так и для технических целей.

Для производства пищевого саломаса хлопковое масло поставляется в рафинированном виде высшего, I или II сортов.

В хлопковом масле находится некоторое количество глицеридов, в составе которых больше, чем во всем масле, твердых насыщенных жирных кислот (пальмитиновой и стеариновой). При комнатной температуре эти глицериды кристаллизуются и образуют довольно объемистый хлопьевидный осадок, который при нагревании расплавляется и исчезает. Но если хлопковое масло охладить до 5—7°С и затем профильтровать, то его можно разделить на две фракции: относительно высокоплавкую (мазеобразную) и жидкую. Высокоплавкая фракция, имеющая температуру плавления 19—25°С, носит название «хлопковый пальмитин». Он применяется в маргариновом и мыловаренном производствах в натуральном виде или после гидрогенизации, жидкая фракция используется в качестве салатного масла.

Соевое масло получают преимущественно экстракцией из бобов сои. В нерафинированном виде оно имеет коричневатый с зеленым оттенком цвет и довольно сильно выраженный бобовый запах.

На гидрозаводы поступает соевое масло двух видов: гидратированное и нерафинированное I или II сортов. В нерафинированном масле находится значительное количество фосфорсодержащих веществ (фосфатидов), которые затрудняют процесс гидрогенизации. После тщательной рафинации соевое масло является хорошим сырьем для получения различных видов саломаса.

Горчичное масло получают преимущественно прессованием из семян горчицы. В зависимости от вида перерабатываемого сырья масло имеет довольно интенсивный коричневатожелтый или зеленоватожелтый цвет с характерными запахом и вкусом. Рафинированное масло может быть использовано для производства саломаса.

В составе глицеридов горчичного масла находится до 37% эруковой кислоты, содержащей 20 атомов углерода. Эта кислота физиологически менее активна, чем олеиновая и линолевая. Горчичное масло является менее ценным сырьем для гидрогенизационного производства, чем другие растительные масла. Кроме того, в этом масле находятся серосодержащие примеси, тормозящие процесс гидрогенизации. На гидрозаводы может поступать несколько сортов: от высшего до II.

Рапсовое масло получают из семян рапса. Цвет масла темный, зеленоватый, после рафинации светложелтый. Вырабатывают его в нашей стране в ограниченном количестве. После тщательной рафинации рапсовое масло используют для выработки саломаса. В рапсовом масле содержатся соединения серы и значительное количество глицеридов эруковой кислоты, что делает получаемый из него саломас менее ценным сырьем как для выработки маргаринового продукта, так и туалетного мыла. На гидрозаводы поставляется нескольких сортов.

Кукурузное масло вырабатывают из зародышей кукурузы (отходы крахмало-паточного производства). Нерафинированное масло имеет цвет от светложелтого до интенсивного красноватокоричневого. Вырабатывают его в ограниченном количестве, после рафинации используют преимущественно в качестве пищевого салатного масла. Кукурузное масло может быть использовано в качестве сырья для гидрогенизации. На гидрозаводы поставляется обычно в нерафинированном виде.

Арахисовое масло получают по импорту или вырабатывают из импортного сырья — земляного ореха (арахис). Масло окрашено в светложелтый с зеленоватым оттенком цвет, обладает приятным запахом и вкусом. Техническое масло может иметь привкус легкой горечи. Арахисовое масло является хорошим сырьем для выработки пищевого саломаса.

Кориандровое жирное масло вырабатывается экстракцией из семян эфирно-маслического растения кориандра,

после отгонки из него эфирного масла. Цвет масла от светло-коричневого до интенсивного коричневого с зеленоватым оттенком. Масло обладает характерным запахом. В ограниченном количестве используется для выработки технического саломаса.

Твердые масла. Все перечисленные растительные масла при температуре 18—20°С имеют жидкую консистенцию. На гидрогенизацию иногда направляют растительные масла, которые при этой температуре имеют плотную, твердую или мажущуюся консистенцию. К ним относятся кокосовое, пальмовое и пальмоядровое масла.

Кокосовое масло вырабатывают из высушенных плодов кокосовой пальмы, произрастающей в тропических странах. Температура плавления этого масла 20—25°С. Цвет масла в застывшем состоянии белый с желтоватым оттенком. В расплавленном состоянии имеет соломенно-желтый цвет. В составе кокосового масла лишь около 10% ненасыщенных жирных кислот. Его йодное число не превышает 12%. В натуральном виде широко используется для производства маргариновой продукции и туалетного мыла. Гидрогенизации подвергается лишь в отдельных случаях при получении специальных видов кондитерских жиров.

Пальмовое масло добывается из мякоти плодов различных видов масличных пальм, произрастающих в тропических районах. Масло окрашено в темно-желтый до красного цвет. Хотя оно имеет температуру плавления 27—30°С, его часто подвергают гидрогенизации отдельно или в смеси с жидкими растительными маслами и получают пищевой саломас для маргаринового производства.

Пальмоядровое масло вырабатывают из ядер плодов масличной пальмы. По своему составу и свойствам приближается к кокосовому и применяется вместо него.

ЖИВОТНЫЕ ЖИРЫ

Получают в основном вытапливанием из свежей измельченной жиросной ткани (из сала-сырца) или костей животных.

Жиры наземных животных. Для выработки пищевого саломаса применяются пищевые животные жиры высшего и I сортов, различающихся между собой в основном содержанием свободных жирных кислот, влаги и летучих веществ, а также некоторыми органолептическими показателями.

Говяжий жир получают вытапливанием из сала-сырца крупного рогатого скота. Жир имеет плотную консистенцию, цвет его в застывшем состоянии от бледно-желтого до желтого.

Бараний жир получают вытапливанием из сала-сырца овец. Как и говяжий жир, он имеет плотную консистенцию. Цвет его в застывшем состоянии от белого до желтого.

Свиной топленый жир вырабатывают из сала свиней. Он обладает плотной или мазеобразной консистенцией. Цвет его белый с желтоватым или сероватым оттенком.

Костный жир вытапливают из костей крупного рогатого скота, овец и свиней. Состав жирных кислот и физико-химические показатели этого жира имеют большие колебания в зависимости от вида животных и типа перерабатываемых костей.

Все виды животных жиров, как правило, перерабатывают в смеси с жидкими растительными маслами при получении пищевого саломаса различного состава. Наиболее рациональным способом использования пищевых топленых животных жиров является переэтерификация их с растительными маслами, при которой получается пластичный жир, используемый в маргариновом производстве.

Технические животные жиры для выработки технических видов саломаса поставляют мясоперерабатывающие, желатиновые, костеобрабатывающие и другие предприятия. Их перерабатывают на гидрозаводах чаще всего в смеси с жидкими растительными маслами. Обычно они содержат значительное количество разнообразных примесей, удаление которых связано с определенными трудностями.

Для гидрогенизации технических животных жиров обычно применяют специальные условия работы, в частности, насыщение ведут при повышенном давлении.

Жиры морских животных. Китовый жир получают непосредственно на китобойных судах вытопкой из свежего сала-сырца. В сыром виде китовый жир имеет жидкую консистенцию и обладает слабым специфическим рыбным запахом. В процессе гидрогенизации китовый жир превращается в белый пластичный продукт, в котором запах рыбы не чувствуется. Саломас из китового жира — хорошее сырье для маргаринового производства, однако процесс насыщения китового жира требует большего времени, чем растительных, вследствие чего производительность оборудования несколько снижается. Поставляется на гидрозаводы трех сортов: от высшего до II.

Кашалотовый жир получают вытопкой из сала-сырца кашалотов. Вырабатывают его двух видов: полостной (из головы кашалота) и туловищный, отличающихся между собой составом и свойствами. На гидрогенизацию, как правило, поступает туловищный жир. Кашалотовый жир используется для производства специального вида саломаса, применяемого в косметическом производстве.

ДИСТИЛЛИРОВАННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

В последние годы освоена технология гидрогенизации высококислотных жиров и масел и жирных кислот в чистом виде.

Дистиллированные жирные кислоты соапстоков. Дистиллированные жирные кислоты соапстоков. Соапстоки — это жирсодержащие отходы, получающиеся при щелочной очистке (рафинации) различных жиров и масел. Состав их не бывает постоянным. Как правило, кроме жиров и связанных щелочью жирных кислот соапстоки содержат воду,

красящие вещества и другие примеси. В таком виде soapstocks непригодны для гидрогенизации. Для использования жировых компонентов, содержащихся в soapstocke, в качестве сырья для производства саломаса, soapstocks подвергают многостадийной обработке, в результате которой получают смесь жирных кислот. Заключительной является перегонка — дистилляция выделенных жирных кислот. Полученные кислоты можно подвергать гидрогенизации для получения технического саломаса с различными показателями.

Дистиллированные жирные кислоты технических животных жиров. Технология их получения и использования примерно такая же, как и при переработке soapstocks. Сначала из технических животных жиров выделяют жирные кислоты, а затем их очищают дистилляцией.

Качество дистиллированных жирных кислот должно отвечать следующим требованиям:

Показатель	Дистиллированные жирные кислоты		
	soapstocks	животных жиров	
		I сорта	II сорта
Цвет в застывшем состоянии при 20° С	темно-желтый	белый, допускается желтоватый оттенок	белый до темно-желтого
Кислотное число, мг КОН не менее	195	—	—
Содержание свободных жирных кислот, % не менее	—	98	98
Содержание, % влаги и летучих веществ, не более	0,3	0,5	0,5
Содержание, % неомыляемых веществ, не более	2	1	1,2
Содержание, % нерастворимых веществ в эфире	—	0,8	1,0

Однако в дистиллированных жирных кислотах остается еще значительное количество примесей (неомыляемых веществ и соединений, нерастворимых в эфире). Вследствие этого гидрогенизация их связана с определенными трудностями.

ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСИ, СОПУТСТВУЮЩИЕ ЖИРАМ И МАСЛАМ

В нерафинированных жирах всегда присутствуют сравнительно небольшие по массе, но разнообразные по составу сопутствующие вещества и примеси. Их состав и масса зависят от многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют вид жира и масла, поскольку почти каждый из них содержит свои специфические

сопутствующие вещества; качество сырья, из которого получен жир; технология извлечения жира из сырья. Некоторые примеси накапливаются в жирах в процессе хранения. К основным сопутствующим веществам и примесям, находящимся в жирах и маслах, поступающих на гидрогенизационные заводы, относятся фосфатиды, свободные жирные кислоты, красящие вещества, ароматические и вкусовые вещества, механические примеси и др.

Фосфатиды. В растительных маслах всегда содержится некоторое количество жироподобных веществ, называемых фосфатидами, в состав которых входит фосфор. Фосфатиды хорошо растворяются в масле, однако эти растворы неустойчивы. При попадании в масло даже небольшого количества влаги и при охлаждении фосфатиды набухают и выпадают в осадок. Это их свойство используют для очистки масла от фосфатидов, добавляя в него необходимое количество воды. Процесс называется гидратацией. Она осуществляется обычно на маслозаводах. Однако после гидратации в масле остается некоторое количество негидратирующихся фосфатидов, которые способствуют переходу нейтрального жира в мыло, в результате чего уменьшается выход рафинированного жира.

Фосфатиды снижают также активность катализатора, затрудняя течение процесса гидрогенизации. В связи с этим перед щелочной рафинацией масло обрабатывают небольшим количеством фосфорной кислоты.

Свободные жирные кислоты. Они накапливаются в жирах и маслах в результате гидролиза глицеридов и в небольшом количестве (0,1—0,2%) всегда присутствуют в жирах и маслах. Такая концентрация их не мешает процессу гидрогенизации.

Высокое содержание жирных кислот в жире затрудняет ход технологического процесса гидрирования и увеличивает отходы. Удаление свободных жирных кислот из жиров, как правило, достигается методами щелочной рафинации. Однако следует отметить, что для выработки технического саломаса существует ряд методов гидрогенизации высококислотных масел и жиров и даже свободных жирных кислот.

Красящие вещества. Абсолютно чистые жиры и масла не окрашены. В расплавленном состоянии они бесцветны. Свою специфическую окраску жиры и масла приобретают в результате растворения в них окрашенных примесей, которые называются красящими веществами.

По происхождению красящие вещества жиров можно условно разделить на три группы: вещества, находящиеся в клетке вместе с жирами и переходящие в жир в неизменном виде; вещества, изменяющие свой состав и окраску в процессе извлечения жира, и вещества, образовавшиеся вновь в процессе извлечения жиров в результате взаимодействия между собой различных элементов жиронесущей клетки, усиливающегося под влиянием температуры, давления, увлажнения и др.

Основную часть красящих веществ большинства растительных

масел составляет первая группа. Желтый цвет различной интенсивности жирам придают каротин и ксантофилл, а зеленый — хлорофилл. Цвет нерафинированного хлопкового масла обусловлен наличием в нем всех трех групп красящих веществ и в первую очередь госсипола и продуктов его химических превращений.

Каротин и ксантофилл относятся к каротиноидам. Это довольно многочисленная группа высокомолекулярных органических соединений, содержащих в молекуле 40 углеродных атомов и имеющих несколько двойных связей.

Каротиноиды имеют окраску от желтой до интенсивной фиолетово-красной. Строение каротиноидов сложное. Вследствие наличия двойных связей они сравнительно легко окисляются кислородом воздуха. При насыщении двойных связей, например в процессе гидрогенизации, они в значительной мере обесцвечиваются.

Крепкая серная кислота, реагируя с каротиноидами, разрушает их, и при этом масло обесцвечивается. Щелочь, даже крепкая, слабо реагирует с каротином и ксантофиллом, поэтому жир в процессе щелочной рафинации осветляется недостаточно (некоторое осветление происходит в результате перехода части красящих веществ в soapсток).

Каротиноиды являются основным красящим веществом подсолнечного, льняного и ряда других масел.

Хлорофилл — зеленый пигмент сложного состава, обычно представляет собой смесь двух модификаций сине-зеленого и светло-зеленого цвета. Хлорофилл обуславливает зеленую окраску многих масел, в том числе соевого, конопляного, рапсового и др. Он хорошо растворяется в маслах и создает интенсивную окраску даже при небольшой концентрации. Например, в соевом масле, имеющем темно-зеленую окраску, содержится 0,0001—0,00015% хлорофилла.

Хлорофилл омыляется едкой щелочью. Образующиеся при этом продукты (соли хлорофиллина) в жирах не растворяются, но хорошо растворяются в воде. Поэтому большую их часть можно выводить из масла в процессе щелочной рафинации. Крепкая серная кислота разрушает хлорофилл, образуя нерастворимый в жире осадок. Обработку серной кислотой иногда применяют на практике для обесцвечивания рапсового и других масел, содержащих хлорофилл.

Госсипол содержится в хлопковом масле наряду с другими красящими пигментами и различными продуктами его химических превращений. Именно эти продукты и обуславливают товарное качество хлопкового масла и его поведение в процессе щелочной рафинации.

Госсипол — сложное, высокомолекулярное органическое соединение желтого цвета, окрашивающее хлопковое масло в темно-бурый цвет различной интенсивности.

В нерафинированном хлопковом масле кроме неизменного

госсипола содержатся различные продукты его химических превращений и взаимодействия с другими веществами, находящимися в хлопковом семени, в том числе с фосфатидами, белковыми и сахаристыми веществами. Эти продукты взаимодействия госсипола обладают разными химическими свойствами и различным цветом: темно-пурпуровым, почти черным, темно-синим, оранжевым, зеленым. Количество госсипола и продуктов его химических превращений в хлопковом масле колеблется от 0,14 до 2,5%. Повышенное количество их содержится в масле из низкосортных и незрелых семян, в экстракционном масле их больше, чем в прессовом.

Госсипол и продукты его превращений являются нежелательными компонентами. Во-первых, они обладают токсическими свойствами, и, во-вторых, они резко ухудшают цвет масла. Большая часть госсипола в неизменном состоянии удаляется из масла в процессе щелочной рафинации. Значительно труднее выводятся продукты химических превращений госсипола. Для хорошего осветления хлопкового масла, содержащего такие соединения, приходится вводить при рафинации большой избыток крепкой щелочи, что снижает выход рафинированного масла, но и при этом не всегда удается получить масло хорошего цвета.

Госсипол и продукты его химических превращений легче удаляются из свежего хлопкового масла. Поэтому, как правило, его подвергают рафинации на маслозаводах.

Удаление красящих веществ является одной из важных операций подготовки масла для гидрогенизации, особенно при выработке саломаса для маргаринового производства и туалетного мыла. Хороший белого цвета саломас получается из предварительно достаточно полно обесцвеченного масла. На гидрогенизационных заводах обесцвечивание масла достигается обычно комбинированной обработкой: щелочной рафинацией и отбеливанием при помощи отбельных глин.

Ароматические и вкусовые вещества. Абсолютно чистые жиры не имеют специфического запаха. Они приобретают его от примесей, переходящих в жиры из сырья или образующихся при извлечении жиров из семян. Некоторые ароматические и вкусовые вещества накапливаются в жире в процессе его обработки. На процесс гидрогенизации жиров ароматические и вкусовые вещества не оказывают заметного влияния. В то же время в процессе гидрогенизации в продукте появляется характерный саломасный запах, который обусловлен растворением в жире разнообразных продуктов распада глицеридов под влиянием высокой температуры, влаги и др.

Механические примеси. Эти примеси попадают в жиры при извлечении их из семян. К механическим примесям относятся обрывки клетчатки растений, органическая и минеральная пыль и некоторые другие вещества, находящиеся в жирах в виде взвеси. Содержание механических примесей в жире определяют по количеству образующегося осадка. На гидрогенизационные заводы

масла поступают, как правило, с небольшим количеством механических примесей (0,1—0,3%). Содержание их заметно увеличивается в жире, подаваемом в производство из нижней части запасных резервуаров, так как при хранении большая часть механических примесей оседает на дно.

На гидрогенизационных заводах очистка жира от механических примесей обычно совмещается с щелочной рафинацией или отбеливанием. При переработке масла, забираемого из нижней части запасных резервуаров, требуется специальная обработка.

Влага. Жиры и масла при обычной температуре не растворяются в воде. Однако они довольно прочно механически удерживают в себе 0,1—0,2% воды.

Присутствие влаги в жирах, направляемых на гидрогенизацию, способствует гидролизу глицеридов и повышению содержания свободных жирных кислот в саломасе.

По действующим стандартам содержание влаги и других летучих веществ, испаряющихся при нагревании жира до 100—105°С, не должно превышать 0,15—0,3% (по массе). Жиры, направляемые на гидрогенизацию, подвергают обязательной сушке.

Растворитель. В маслах и жирах, получаемых экстракционным методом, остаются следы растворителя (бензина, гексана и др.). Остаток растворителя контролируется по температуре вспышки. По действующим ГОСТам температура вспышки экстракционных масел должна быть не ниже 225—230°С. Более низкая температура вспышки свидетельствует о содержании растворителя сверх допустимой нормы. Такое масло по условиям противопожарной безопасности не должно направляться в гидрогенизационное производство.

Железо. В некоторых маслах и жирах, особенно имеющих высокую кислотность или содержащих в молекулах заметное количество низкомолекулярных кислот, накапливается железо, которое попадает в масло из резервуаров и коммуникаций. Железо отрицательно действует на катализатор, поэтому присутствие его в гидрируемом жире нежелательно.

Соли. В некоторых видах животных жиров, например получаемых из костей, содержится повышенное количество кальциевых и фосфорных солей, которые в той или иной мере отрицательно влияют на процесс гидрогенизации. Если гидрогенизации подвергаются одни животные жиры, то их целесообразно предварительно обрабатывать для удаления содержащихся в них солей.

Другие сопутствующие вещества и примеси. К ним относятся растительные воски, стерины, токоферолы, витамины, углеводы и некоторые другие органические вещества. Концентрация их небольшая, и они не оказывают заметного влияния на ход технологических процессов и качество получаемого саломаса.

Большинство примесей, содержащихся в жирах и направляемых на гидрогенизацию, удаляется с достаточной для практических целей полнотой применением щелочной рафинации и отбеливания.

Таблица 3

Масла и жиры	Сорт	Кислотное число, мг КОН, не более	Цвет по йоду, % J ₂ , не более	Содержание, % по массе, не более	
					влаги и летучих веществ
Растительные масла					
Жидкие					
Арахисовое					
рафинированное недезодорированное	Высший	0,4	—	Отсутствует	0,15
нерафинированное	»	1,0	—	0,05	0,15
нерафинированное	I	2,25	—	0,15	0,2
нерафинированное	Техническое	4,0	—	0,15	0,2
Горчичное					
	Высший	1,5	90	0,03	0,1
	I	2,3	100	0,03	0,15
	II	6,0	Не нормируется	0,05	0,2
Кориандровое жирное¹					
Кукурузное	—	15	То же	0,15	0,4
Кукурузное					
рафинированное	—	0,4	20	Отсутствует	0,1
нерафинированное	—	5,0	100	0,1	0,2
Подсолнечное					
рафинированное	—	0,4	12	Отсутствует	0,1
гидратированное	Высший	1,5	15	»	0,1
То же	I	2,25	20	»	0,15
»	II	6,0	30	»	0,30
нерафинированное	Высший	1,5	15	0,05	0,2
То же	I	2,25	25	0,1	0,2
»	II	6,0	35	0,2	0,3
Рапсовое					
рафинированное	—	0,4	30	Отсутствует	0,15
нерафинированное	I	4,0	85	0,15	0,25
	II	6,0	95	0,2	0,25
Соевое²					
рафинированное	—	0,3	12	Отсутствует	0,15
гидратированное	I	1,0	50	»	0,15
То же	II	1,5	70	»	0,2
нерафинированное	I	2,0	70	0,1	0,3
То же	II	4,0	Не нормируется	0,2	0,3
Хлопковое³					
рафинированное	Высший	0,3	7	Отсутствует	0,2

¹ Цвет кориандрового масла от светло-коричневого до коричневого с зеленоватым оттенком;

² Наличие фосфорсодержащих веществ в соевом масле не более: 0,05% в рафинированном, 0,2% в гидратированном I сорта и 0,3% II сорта, до 6% в негидратированном;

³ Цвет хлопкового масла указан не по йоду, а в условных единицах (количество красных пластин светофильтра в комбинации с 35 желтыми пластинами);

Масла и жиры	Сорт	Кислотное число, мг КОН, не более	Цвет по йоду, % J ₂ , не более	Содержание, % по массе, не более	
				отстоя	влаги и летучих веществ
То же	I	0,3	10	Отсутствует	0,2
»	II	0,5	16	0,05	0,2
Нерафинированное	Высший	4,0	14	0,1	0,2
То же	I	7,0	Не нормируется	0,2	0,2
	II	14,0	То же	0,3	0,3
Твердые					
Кокосовое ⁴ нерафинированное	—	8	—	0,1	0,2
Пальмоядровое ⁵ нерафинированное	—	8	—	0,2	0,3
Животные жиры					
Топленые пищевые					
Бараний	Высший	1,2	—	—	0,2
То же	I	2,2	—	—	0,3
Говяжий	Высший	1,2	—	—	0,2
То же	I	2,2	—	—	0,3
Костный	Высший	1,2	—	—	0,25
	I	2,2	—	—	0,3
Свиной	Высший	1,2	—	—	0,25
	I	2,2	—	—	0,3
Жир животный технический ⁶	I	10	—	0,5	0,5
	II	25	—	1,0	0,5
	III	Не нормируется	—	2,0	1,5
Китовый ⁷	Высший	4	—	—	0,3
	I	6	—	—	0,5
	II	10	—	—	1,5
Кашалотовый (туловищный) ⁷	Высший	3	—	—	0,3
	I	4	—	—	0,5
	II	6	—	—	1,5

⁴ Цвет кокосового масла при 15° С белый с желтоватым оттенком;

⁵ Цвет пальмоядрового масла при 15° С от белого до желтого различной интенсивности;

⁶ Цвет технического животного жира при 15—20° С: I сорта от белого до желтого, II сорта до светло-коричневого и III сорта до темно-коричневого. Содержание отстоя в этом жире указано по количеству веществ, нерастворимых в эфире;

⁷ В китовом и кашалотовом жирах приведено суммарное содержание влаги и нежировых примесей. В жире высшего и I сортов цвет от желтого до светло-коричневого, II сорта — до коричневого. В кашалотовом туловищном жире содержится от 28 до 40% восков.

ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ЖИРОВ

Качество всех жиров, поступающих на гидрогенизацию, должно соответствовать действующим ГОСТам и ОСТам. В стандартах установлены две группы показателей: органолептические и физико-химические, которые дифференцированы в зависимости от вида и сорта жира.

Среди органолептических показателей основное значение имеют запах и вкус. Для всех растительных масел высшего и I сортов вкус и запах должны быть свойственными характерным признакам сырья, из которого они выработаны, без посторонних запахов, привкуса и горечи. В маслах II сорта допускаются слегка затхлый запах и привкус горечи.

Вкус и запах животных топленых жиров высшего сорта должны быть характерными для данного вида жира. В жирах I сорта допускается приятный поджаристый привкус, а в костном жире — привкус бульона.

Все растительные масла и животные жиры (в расплавленном состоянии) должны быть прозрачными. В масле II сорта допускается легкое помутнение.

Физические и химические показатели растительных масел и животных жиров по действующим ГОСТам и ОСТам приведены в табл. 3.

Разные по своим качественным показателям и, следовательно, по сортности жиры и масла требуют различной предварительной обработки. Как правило, лучшие виды жирового сырья используются для выработки пищевого саломаса, а также саломаса для туалетного мыла. Для выработки саломаса, используемого в хозяйственном мыле, направляют более низкокачественное темноокрашенное сырье.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды растительных масел используются для гидрогенизации?
2. Какие виды животных жиров используются для гидрогенизации?
3. Какие сопутствующие вещества и примеси необходимо удалить из жиров и масел, поступающих на гидрогенизацию?
4. Как влияют фосфатиды на процесс гидрогенизации?
5. Как влияют на ход процесса гидрогенизации и на величину отходов и потерь свободные жирные кислоты, находящиеся в жире?
6. Какие красящие вещества обуславливают цвет гидрируемого жира и как они влияют на цвет получающегося саломаса?
7. Какие основные требования предъявляются к качеству жиров, направляемых на гидрогенизацию?
8. Какие виды пищевых топленых жиров используются для производства саломаса?
9. Каким требованиям должны удовлетворять дистиллированные жирные кислоты соапстоков и технических животных жиров, направляемых на гидрогенизацию?

Глава 3. ПРИЕМКА И ХРАНЕНИЕ ЖИРОВ

Организация рациональной схемы приемки хранения жирового сырья является важным элементом заводской системы управления качеством продукции и эффективности производства.

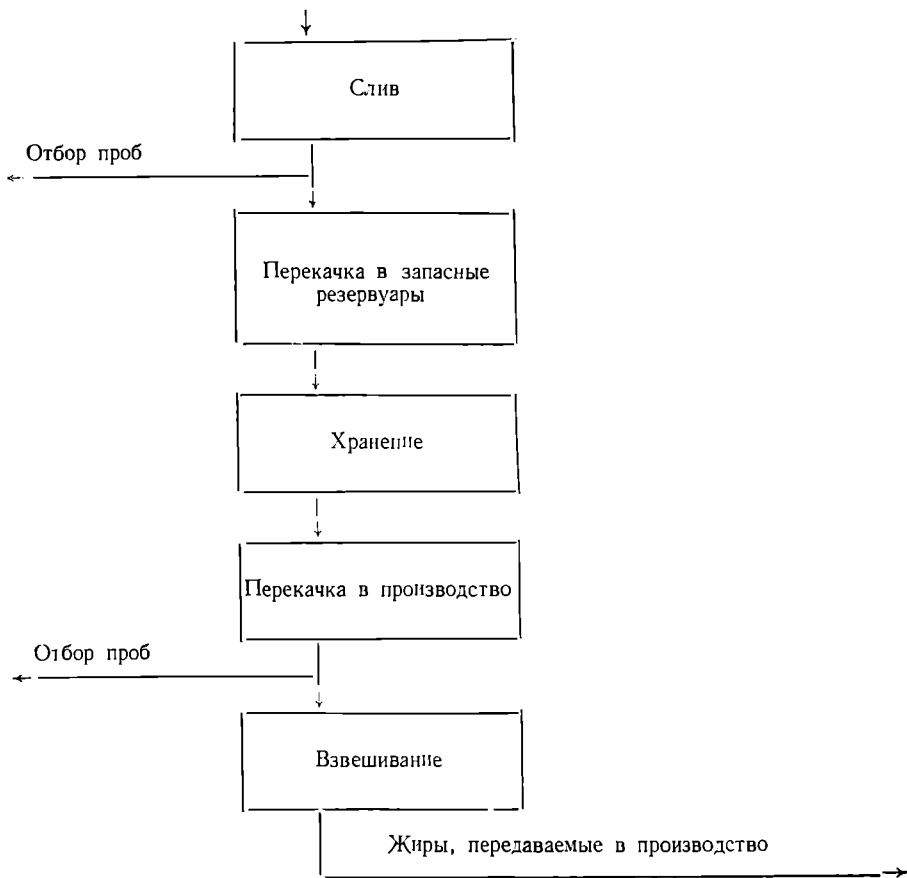
В зависимости от физико-химических показателей меняются условия и режимы очистки жиров перед гидрогенизацией, количество отходов и потерь, получающихся на стадиях щелочной рафинации и отбеливания, количество расходуемых на эти операции реактивов. Основные цены, по которым жиры поставляются гидрозаводам, также зависят от вида и сорта масла.

С учетом этих факторов на гидрозаводах масла необходимо принимать и хранить отдельно не только по видам, но и по сортам. Рафинированные масла, а также гидратированные необходимо принимать и хранить отдельно от нерафинированных. Масло подсолнечное II сорта желательно хранить отдельно от масла I сорта и т. д.

Для приемки и хранения жиров гидрозаводы имеют специальное хозяйство, которое называется сливной станцией. Обычно эта же станция служит для приемки с производства, хранения и отпуса (отгрузки) потребителям готового саломаса.

В хозяйство сливной станции включаются следующие устройства: вагонные и автомобильные весы для взвешивания прибывающих и отправляемых грузов, сливная эстакада для разогрева и слива поступающих в цистернах жиров, запасные резервуары, в которых хранится запас жиров, и насосная станция с трубопроводами для перекачки жиров. Принципиальная операционная схема приемки, разогрева, слива и хранения жиров и масел, поступающих в железнодорожных цистернах, приведена ниже.





ПРИЕМКА И ВЗВЕШИВАНИЕ ЦИСТЕРН

При подаче цистерн с жирами на сливную станцию приемщик должен проверить наличие и исправность пломб, которыми отправитель пломбирует крышки верхнего люка и сливного патрубка. Затем цистерна подается на железнодорожные весы, где определяют ее массу-брутто. Она сверяется с данными поставщика, которые указаны в накладной, сопровождающей цистерну. Если масса при взвешивании совпадает с данными накладной (за вычетом нормативных транспортных потерь), цистерну подают под слив. При обнаружении расхождений необходимо составить акт, служащий основанием для предъявления претензий к поставщику. Следует подчеркнуть, что взвешивание поступающих жиров является важной операцией сливной станции, недооценка ее может привести к искажению учета принимаемого и отпускаемого сырья. Аналогично поступают при приемке жиров, поступающих в автоцистернах.

ХРАНЕНИЕ ЖИРОВ

Резервуары для хранения. Для всех видов жиров используют стальные резервуары различной формы

Внутри помещений устанавливают резервуары цилиндрической формы — вертикальные или горизонтальные, реже прямоугольной формы.

Резервуары, устанавливаемые вне помещений, монтируют на специально оборудованной площадке. Это вертикальные резервуары цилиндрической формы различных размеров и вместимости. Общая вместимость запасных резервуаров рассчитывается на 30—40-дневный расход жиров. Так, на заводе мощностью 150 т саламаса в сутки вместимость дворовых запасных резервуаров составляет 5—6 тыс. т. Число устанавливаемых резервуаров зависит от ассортимента перерабатываемых жиров. Для хранения запаса основных видов жиров, например подсолнечного или хлопкового масла, отводятся более крупные резервуары, для хранения мелких партий разнообразных жиров, например кориандрового, кукурузного или рапсового, предусматриваются резервуары меньшей вместимости.

Общее количество запасных резервуаров должно быть не менее 6—8, на крупных заводах — 10—12.

Вертикальный резервуар для хранения масла показан на рис. 2. Он имеет стальной сварной цилиндрический корпус 7 с конической или сферической крышей 10. Установлен резервуар на фундаменте 3 и обслуживается при помощи стационарной металлической лестницы 1.

На крыше размещены два световых фонаря 9 для наблюдения за содержимым резервуара и люк 11 для ручного замера уровня масла при помощи мерной рейки. На этом люке обычно монтируется воздушный клапан 12, через который поступает или выходит воздух при изменении уровня жира в резервуаре.

Резервуар снабжен дистанционным указателем уровня 14.

Заполняется резервуар через трубу 16, опущенную к днищу, чтобы уменьшить контакт масла с воздухом; откачка масла производится через трубу 4 или шарнирную трубу 17, которая поднимается при помощи переброшенного через блок 13 троса 15 и ручной лебедки 2, расположенной снаружи резервуара и обслуживаемой с земли. Шарнирная труба, поднятая кверху, позволяет откачивать отстоявшееся в резервуаре масло, не захватывая осадка. Для удаления осадка служит труба 4, входной патрубком которой размещен в самой нижней точке кониче-

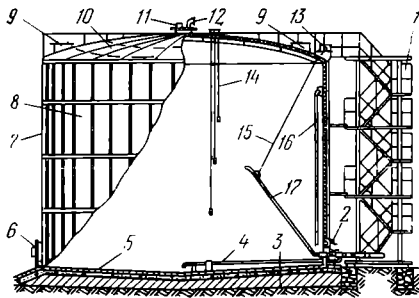


Рис. 2. Вертикальный резервуар для хранения жиров.

ского днища 5. Для ручной дозачистки осадка имеется люк 6. Для уменьшения тепловых потерь цилиндрическая поверхность резервуара покрыта тепловой изоляцией под защитным кожухом 8. Подогрев жиров в зимнее время осуществляется при помощи плоских паровых змеевиков, уложенных в днище.

При эксплуатации таких резервуаров надо следить, чтобы конденсат, остающийся в змеевиках, при низкой температуре не замерзал и на трубах не образовывались трещины, так как через эти трещины в змеевики попадает масло, которое вместе с конденсатом сбрасывается в промышленные стоки. Потери при этом весьма значительны. С другой стороны, через трещины змеевиков в масло попадает пар, который вызывает гидролиз глицеридов и повышает кислотность.

Во избежание этих недостатков конденсат из обогревающих змеевиков на период отключения их от паровой линии надо удалять. Для контроля конденсат, собираемый из змеевиков резервуаров, следует пропускать через отдельную жироволушку, устанавливаемую вблизи резервуаров.

Зачистка резервуаров. При более или менее длительном хранении нерафинированных масел в резервуарах происходит процесс их частичного самоочистения от механических примесей, влаги и части выделяющихся фосфатидов. Процесс самоочистения положительно влияет на многие технологические операции, в том числе на рафинацию и гидрогенизацию жиров.

Объемистый осадок, образующийся в результате более высокой плотности отделяющихся примесей, скапливается у днища и называется масляным фузом. Состав его колеблется в широких пределах и зависит от вида и сорта масла и длительности пребывания его в резервуаре. Основную же массу этого осадка составляет масло, которое необходимо максимально отделять и возвращать в производство. Скапливающийся в резервуарах масляный фуз периодически удаляют из резервуара. Эта операция носит название зачистки.

Зачистку обычно проводят в период, когда резервуар освобожден от очередной партии жира. В некоторых случаях перед зачисткой приходится откачивать жир в другой резервуар, осторожно опуская шарнирную трубу так, чтобы не захватить и не взмутить осадок.

Выгрузка фуза из резервуаров, имеющих специальную трубу, несложна. Наружный конец трубы присоединяют к передвижному шестеренному насосу и осадок перекачивают в автоцистерну, в которой его перевозят для последующей обработки. Если фуз содержит много твердых веществ и недостаточно подвижен, его разбавляют водой.

При отсутствии разгрузочной трубы механизированное удаление фуза из резервуаров может быть осуществлено применением специальной автоцистерны, оборудованной вакуум-насосом. Через нижний люк резервуара в него вводят гибкий шланг, соединенный с цистерной. После включения вакуум-насоса в цистерне создается

разрежение, за счет которого в цистерну засасывается масличный фуз.

Окончательная зачистка резервуаров обычно производится вручную с помощью скребков и мешковины.

Практика показала, что при длительном нахождении фуза в резервуарах находящиеся в нем примеси начинают разлагаться, теряя в массе. В результате этого наблюдаются повышенные потери жирового сырья.

При выполнении работ по зачистке резервуаров необходимо обязательно соблюдать правила техники безопасности.

Каждую операцию зачистки резервуаров оформляют актом, в котором указывают массу выгруженного фуза и содержание в нем жиров (по данным лабораторного анализа).

Обработка масличного фуза. Состав масличного фуза колеблется в очень большом интервале и зависит от вида масла, из которого образовался отстой, и условий его хранения. Примерный состав масличного фуза подсолнечного масла приведен ниже.

Компоненты	Содержание, %
Масло	65—75
Фосфатиды	22—9
Белковые вещества	7,5—3,5
Прочие примеси	5,5—12,5

Масличный фуз содержит значительное количество растительного масла. В необработанном виде он передается на мыловаренные заводы, где используется для выработки низших сортов хозяйственного мыла.

С целью снижения содержания масла в фузе, отправляемом на мыловарение, его подвергают предварительной обработке, для чего фуз перекачивают в цилиндрический аппарат, снабженный механической мешалкой, плотной крышкой с вытяжкой и дырчатым паровым змеевиком. Вместе с фузом в аппарат подают примерно такое же, как отстой, количество воды, в которой растворено 5% кальцинированной соды и 10% поваренной соли.

Всю массу при перемешивании подогревают до 100°С и выдерживают при этой температуре примерно в течение суток. При нагревании следят за тем, чтобы испаряющаяся влага не вспенивала массу и не выплескивала ее из аппарата. В процессе нагревания происходит свертывание белковых веществ, что способствует отделению и всплыванию значительной части масла. После отстаивания масло собирают сверху с помощью вакуум-сборника и возвращают в производство. Этим методом удается извлечь до 80% масла, содержащегося в фузе. Оно может быть использовано после рафинации для выработки технического сала-маса.

ПЕРЕКАЧКА ЖИРОВ

Для перекачки всех видов жиров и масел применяются центробежные насосы различных типов и марок.

К основным рабочим характеристикам насосов относятся производительность, напор и расход электроэнергии.

Производительность, или подача, насоса — это объемное количество жидкости, подаваемой насосом в единицу времени, — $\text{м}^3/\text{ч}$ или л/с.

Напор — это давление, создаваемое насосом; от него зависит высота, на которую насос может поднять перекачиваемую жидкость. Она выражается в метрах водяного столба. На величину напора кроме геометрической высоты, на которую поднимается перекачиваемая жидкость, влияет также ее плотность. Чем выше плотность жидкости, тем больший напор должен создавать насос. Например, при одинаковой высоте подъема насос, подающий раствор едкого натра, должен создавать больший напор, чем насос, перекачивающий жиры.

Расход электроэнергии центробежным насосом прямо пропорционален его производительности и напору.

Для перекачки вязких видов сырья и отходов, например фуза, soapстока и др., устанавливают ротационные, шестеренные и другие насосы.

В практике работы сливных станций широко применяется работа при давлении ниже атмосферного (под разрежением или под вакуумом).

Принцип использования разрежения для перемещения жидкостей показан на схеме (рис. 3).

Два резервуара 1 и 3 соединены между собой трубой 2. Резервуар 1 открыт, и заполняющая его жидкость находится под атмосферным давлением. Резервуар 3 закрыт плотной крышкой и

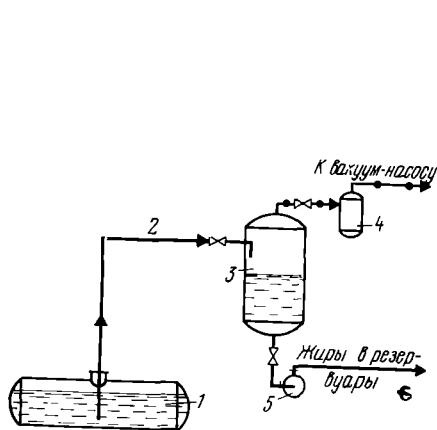


Рис. 3. Схема использования разрежения для перемещения жиров.

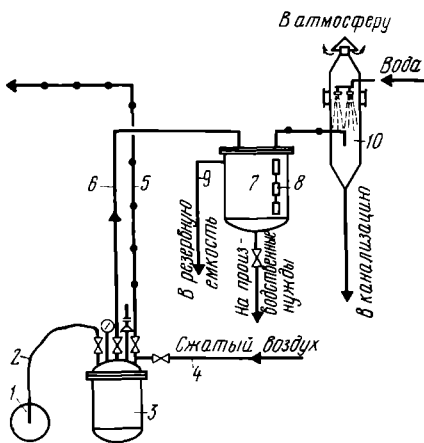


Рис. 4. Схема выгрузки агрессивных жидкостей.

соединен через ловушку 4 с вакуум-насосом, который откачивает воздух и создает разрежение. Так как в закрытом резервуаре 3 давление ниже, чем в резервуаре 1, жидкость поднимается по трубе 2 и перетекает в резервуар 3, а из него, по мере заполнения насосом 5 откачивается в запасные резервуары.

Высота подъема жидкости зависит от глубины разрежения. Для подъема жира на 1 м необходимо создать разрежение порядка 10 кПа, т. е. остаточное давление в резервуаре 3 должно быть порядка 88,1 кПа (661 мм рт. ст.). При подъеме на большую высоту разрежение необходимо соответственно повышать.

Зависимость высоты подъема жира от разрежения приведена в табл. 4.

Таблица 4

Высота подъема жира, м	Разрежение, кПа (мм рт. ст.)	Остаточное давление, кПа (мм рт. ст.)
1	10 (75)	88,1 (661)
2	20 (150)	78,1 (586)
3	30 (225)	68,1 (511)
4	40 (300)	58,1 (436)
5	50 (375)	48,1 (361)
6	60 (450)	38,1 (286)
7	70 (525)	28,1 (211)
8	80 (600)	18,1 (136)
9	90 (675)	8,1 (61)

Практически максимальная высота подъема жира по трубопроводу не превышает 8—9 м. Нужно при этом иметь в виду, что наличие в горячем жире влаги, а тем более попадание в него острого водяного пара нарушают режим перемещения при помощи разрежения.

Разрежение рекомендуется применять для перемещения агрессивных жидкостей [растворы гидроксида натрия (NaOH), минеральных кислот и др.].

На рис. 4 показана схема выгрузки агрессивных жидкостей из стальных бочек или бутылей и перемещения их к месту потребления.

Основным аппаратом в этой схеме является монжю 3, который может работать как под разрежением, так и под давлением. На крышке аппарата установлены для измерения разрежения вакуумметр, для контроля за давлением манометр и предохранительный клапан.

Монжю через стояк 5 высотой до 10 м присоединен к вакуум-насосу. В тару 1 опущен гибкий резиновый шланг 2, соединенный с монжю. За счет разрежения жидкость перемещается в монжю. После заполнения аппарата кран на вакуумном стояке 5 закрывают, открывают кран на линии 4, по которой в монжю подают

сжатый воздух от компрессора. Давлением воздуха жидкость по трубопроводу 6 передается в закрытый расходный мерник 7. Мерник имеет защищенное от повреждения мерное стекло 8. На случай переполнения мерника он имеет переливную трубу 9, по которой излишек жидкости стекает в резервный (аварийный) резервуар. Мерник 7 соединен с ловушкой 10, которая охлаждается холодной водой, и благодаря этому в атмосферу не попадают пары кислот. Такая же схема может быть использована для транспортировки небольших количеств агрессивных жидкостей из запасных резервуаров в производственные мерники.

Перекачка всех видов жиров осуществляется по стальным трубопроводам. Трубопроводы и находящуюся в них арматуру (краны, задвижки, вентили) монтируют так, чтобы они были доступны для обслуживания и ремонта.

Трубопроводы для перекачки высокоплавких жиров (животные жиры, саломас, кокосовое или пальмовое масло и др.) во избежание застывания их в трубах оборудуют паровыми рубашками или укладывают вплотную к ним паровые трубы, закрывая их в общую изоляцию. Каждый раз после перекачки застывающих жиров трубопровод продувают сжатым воздухом или паром. Продувку проводят также и до начала новой перекачки.

Трубопроводы для перекачки минеральных кислот должны быть выполнены из кислотостойких материалов.

Для защиты от коррозии, а также для того, чтобы можно было легко и быстро отличить один трубопровод от другого, его (в соответствии с ГОСТом) окрашивают в следующие условные цвета:

Перекачиваемый материал	Условный цвет
Жидкости горючие	Коричневый
Щелочи	Фиолетовый
Газы горючие и негорючие	Желтый
Вода	Зеленый
Пар	Красный
Кислоты	Оранжевый полосами
Воздух	Синий
Прочие вещества	Серый

Для обозначения наиболее опасных по своим свойствам транспортируемых веществ на трубопроводы наносят цветные кольца.

Для легковоспламеняющихся огне- и взрывоопасных материалов	Красные
Для вредных и ядовитых материалов	Желтые
Для безопасных и нейтральных	Зеленые

Рабочий должен хорошо изучить окраску коммуникаций, запомнить расположение кранов, вентиля и задвижек для того, чтобы в необходимых случаях быстро и безошибочно перекрыть запорную арматуру.

УЧЕТ ЖИРОВОГО СЫРЬЯ И НОРМЫ ЕГО УБЫЛИ

В соответствии с существующими положениями учет движения жира в производстве ведется по его видам. Так как различные виды жиров содержат неодинаковые количества влаги и отстоя (влага иногда попадает в жир в процессе его слива из цистерн), учет жиров ведется по двум показателям: по массе в натуре и по массе в чистом виде, за вычетом влаги и весового отстоя.

На каждую принятую и слитую цистерну с жирами составляют акт. В одну из граф записывают, в какой из запасных дворовых резервуаров перекачали жир из данной цистерны. Учет движения жирового сырья ведется по каждому резервуару. Это облегчает оперативный контроль за движением сырья. Передача жиров в производственные цехи ведется по массе при помощи автоматических или порционных весов. Отпуск производится по так называемым заборным картам. Каждый цех-потребитель имеет свою заборную карту.

В процессе перекачки жиров в производство отбирается средняя проба, которая передается в лабораторию для определения содержания влаги и количества отстоя. По этим показателям определяется масса чистого жира, переданного производственным цехам.

В процессе перевозки, хранения и перекачки жиров происходят некоторые потери. Предельные нормы естественной убыли жиров утверждены Министерством пищевой промышленности СССР. Убыль сырья по этим нормам списывается бухгалтерией предприятия по результатам инвентаризации.

Периодически, но не реже одного раза в год, проверяют путем перевешивания остатки сырья на складах и в производстве. Полученные данные сопоставляют с числящимися по бухгалтерской документации. В этот момент и списывают убыль жиров в пределах норм. Если по данным инвентаризации потери жиров оказались ниже предельных норм, то списание проводится по фактическим потерям. Если же инвентаризация выявила, что недостача жиров превышает предельные нормы, то администрация предприятия должна тщательно расследовать причины и принять соответствующие меры по их устранению. Списание сверхнормативных потерь производится с разрешения вышестоящей организации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Где сосредоточены операции приемки и хранения жиров на гидроагрегатах?
2. Какие операции должна выполнять сливная станция?
3. Какие резервуары применяются для хранения жиров?
4. Для чего проводится зачистка резервуаров от масляного фуза?
5. Для чего и как производится обработка масляного фуза?
6. Как на практике получают разрежение в аппаратах и трубопроводах?
7. Как ведется учет жирового сырья на предприятиях?

Глава 4. АССОРТИМЕНТ И КАЧЕСТВО САЛОМАСА

Ассортиментом называют состав и соотношение отдельных видов изделий, выпускаемых предприятием. Ассортимент продукции характеризует ее состав, сортность и качество. Качество продукции — это совокупность свойств, которые обуславливают ее пригодность для удовлетворения определенных потребностей в соответствии с назначением продукции. Применительно к пищевому саломасу это пригодность его для выработки разнообразной маргариновой продукции; технический саломас должен быть пригоден для выработки туалетного и хозяйственного мыла, стеарина и других промышленных изделий.

АССОРТИМЕНТ САЛОМАСА

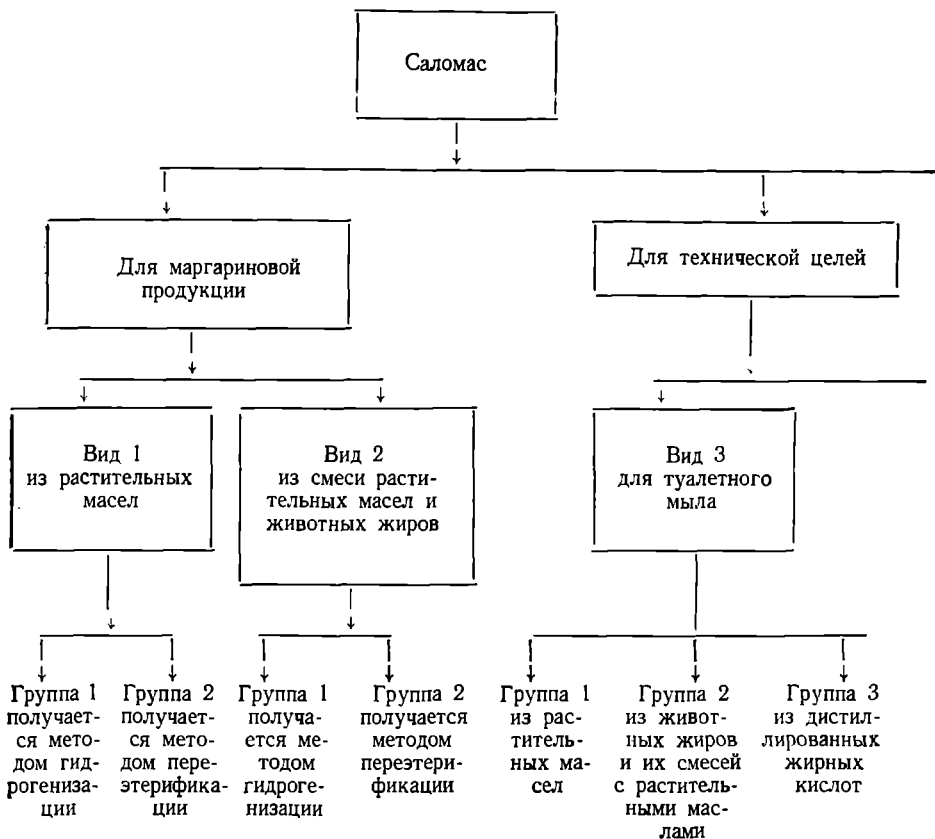
Гидрогенизационная промышленность выпускает более 25 различных марок саломаса, которые по своему назначению делятся на два основных типа: саломас для пищевых целей (нерафинированный для маргариновой промышленности) и саломас технический, предназначенный для выработки туалетного и хозяйственного мыла, стеарина и некоторых других видов промышленной продукции. Деление саломаса на сорта не предусматривается. Различные качественные показатели отражаются в делении саломаса на виды, группы и марки (см. схему).

Различные марки саломаса в зависимости от своего состава, назначения и метода производства отличаются некоторыми показателями, основными из которых являются температура плавления, твердость, йодное число и содержание твердых глицеридов.

Саломас марки 1-1 является продуктом общего назначения для выработки разнообразных видов маргариновой продукции. Это основной вид пищевого саломаса. Саломас марок 1-2 и 1-3 отличается от первого повышенной твердостью и несколько более высоким содержанием твердых глицеридов. Саломас марки 1—4 представляет собой частично гидрированные растительные масла для снижения содержания наиболее реакционно способных высоконенасыщенных жирных кислот. Он предназначается в основном для производства маргариновой продукции, а в ряде случаев применяется в консервном производстве. Саломас марки 1-5, как и саломас марки 2-3, получают методом переэтерификации разнообразных смесей твердых и жидких растительных и животных жиров.

Марки пищевого саломаса вида 2 (марка 2-1 и 2-2) в основном различаются между собой содержанием в гидрируемой смеси топленых животных жиров. Этот саломас используется для выработки разнообразной маргариновой продукции.

Вырабатывают также другие марки саломаса для маргаринового производства из кокосового, пальмового и пальмоядрового масел или из их смесей с жидкими растительными маслами.



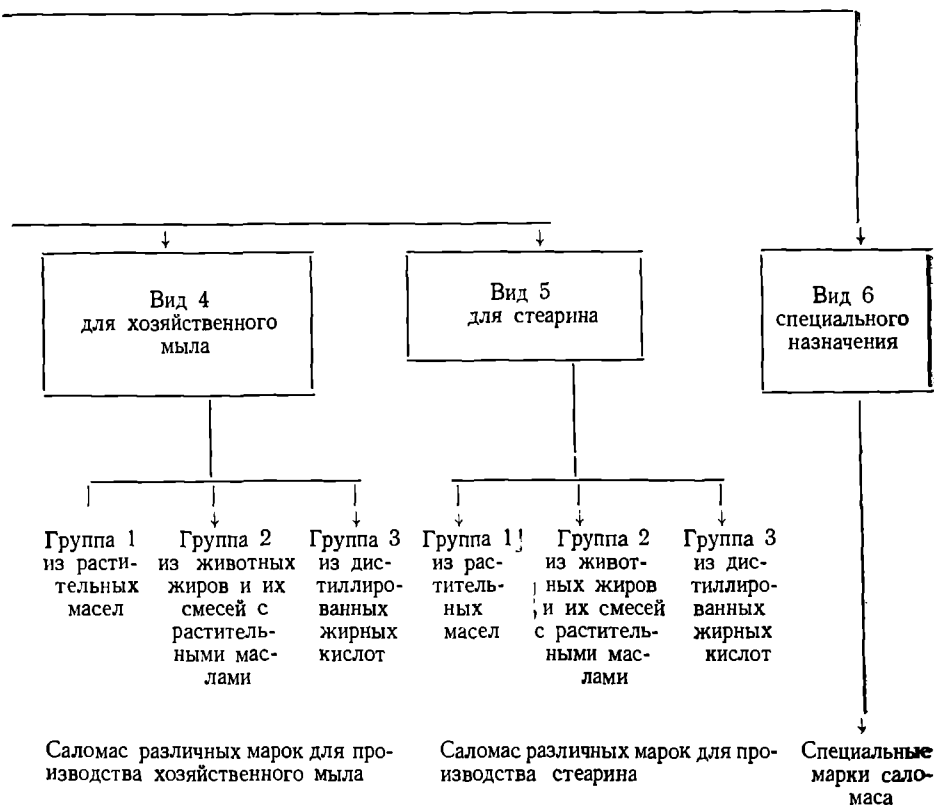
Саломас различных марок для производства маргариновой продукции

Саломас различных марок для производства туалетного мыла

Саломас технический в зависимости от назначения разделяется на 4 вида. Вид 3 предназначен для выработки туалетного мыла, вид 4 — для хозяйственного, вид 5 — для производства стеарина, а вид 6 выпускают по отдельным техническим условиям для производства специальных видов продукции.

Внутри разных видов технического саломаса они разделяются на группы в зависимости от перерабатываемого сырья. В первую группу входит саломас из растительных масел, во вторую — из смеси растительных масел и животных жиров и в третью — из дистиллированных жирных кислот.

Кроме этих основных групп, видов и марок гидрозаводы выпускают некоторые специальные виды технического саломаса. Среди них саломас, получаемый из кашалотового жира, по действующим техническим условиям он называется спермацет гидриро-



ванных. Этот саломас используется при выработке разнообразной косметической продукции, а также вводится в некоторые виды туалетного мыла в качестве добавки.

НОРМЫ КАЧЕСТВА САЛОМАСА

Нормы качества саломаса регулируются действующими ОСТАми и техническими условиями.

Нормы качества пищевого саломаса. Физико-химические показатели основных видов и марок пищевого саломаса приведены в табл. 5.

В зависимости от перерабатываемого сырья, назначения продукта и климатических условий по ОСТу допускаются следующие отклонения от показателей, приведенных в табл. 5. Выпуск саломаса

Показатели	Вид 1					Вид 2		
	марка 1-1	марка 1-2	марка 1-3	марка 1-4	марка 1-5	марка 2-1 (А)	марка 2-2 (Б)	марка 2-3
Цвет в твердом состоянии, номер эталона по прибору ВНИИЖ-18. не выше	4	4	8	Не нормируется	7	4	4	7
Температура плавления, °С	31—34	34—36	35—37	18—25	25—34	31—34	31—37	28—33
Твердость при 15° С, г/см	160—280	350—450	Не менее 550	Не нормируется	40—130	160—280	160—280	40—130
Кислотное число, мг КОН, не более	1,0	1,0	2,0	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5
Содержание никеля, мг/кг, не более	10	10	15	10	Отсутствует	10	10	Отсутствует
Содержание влаги и летучих веществ, %, не более	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,15	0,15	0,2
Йодное число, % J ₂	62—82	62—82	60—70	95—105	70—90	62—82	62—82	70—100
Содержание твердых глицеридов при 20° С, %	29—37	29—40	Не нормируется	Не нормируется	6—19	29—40	29—40	6—19

Примечание. С 1982 г. вводится новый ОСТ на саломас для маргариновой продукции с несколько измененной классификацией по маркам при сохранении основных качественных показателей.

маса, выработанного из хлопкового и соевого масел, допускается с цветом до восьмого номера эталона по прибору ВНИИЖ-18. Саломас марок 1-1 и 2-1, выпускаемый в летний период для Средней Азии и Закавказья, должен иметь следующие показатели: температура плавления 34—38°С; содержание твердых глицеридов при 25°С 29—37%; йодное число не более 67% J_2 . Саломас, изготовленный из китового жира, должен иметь следующие показатели: температура плавления 34—36°С, твердость 200—400 г/см; кислотное число не более 1,5 мг КОН.

Главным показателем, характеризующим товарное качество пищевого саломаса, используемого в производстве маргариновой продукции, является его температура плавления. Приведенная в табл. 5 температура плавления саломаса является оптимальной. Из саломаса, имеющего обусловленную температуру плавления, в смеси с жидким растительным маслом получают разнообразную маргариновую продукцию с заданными свойствами. Снижение температуры плавления вызывает необходимость увеличивать количество вводимого саломаса в рецептуру маргарина, что сопровождается перерасходом саломаса и удорожанием себестоимости продукции.

В то же время повышение температуры плавления саломаса сверх пределов, указанных в табл. 5, нежелательно, так как при этом ухудшаются органолептические показатели. Это не относится к саломасу, который направляется для перезертификации.

Температура плавления саломаса повышается по мере гидрирования ненасыщенных жирных кислот. Поэтому с повышением температуры плавления йодное число, как правило, снижается.

Важным показателем технологических свойств пищевого саломаса является его твердость. Твердостью называется способность материала оказывать сопротивление проникновению в него другого материала, который при этом не изменяет своей формы. Таким образом, твердость характеризует консистенцию саломаса. Для характеристики твердости саломаса принят метод, основанный на установлении величины нагрузки, необходимой для разрезания проволокой специально приготовленного образца.

Для выработки большинства видов маргариновой продукции твердость саломаса должна находиться в пределах 160—280 г/см и лишь в некоторых случаях 350—450 г/см. Обусловленная твердость саломаса создает необходимые условия для того, чтобы вырабатываемая маргариновая продукция нормально фасовалась на быстросходных автоматах.

Для выработки специальных видов кондитерских жиров, в том числе заменителей какао масла, твердость саломаса должна быть от 550 до 750 г/см, а в отдельных случаях до 1000 г/см. В этом случае твердость выступает как самостоятельный технологический показатель, имеющий важное значение в кондитерском производстве. Для этого саломаса, исходя из технологических требований предприятий-потребителей, установлен дополнительный показа-

тель — температура застывания, которая должна быть не ниже 29° С.

Твердость саломаса при данной температуре связана с содержанием в саломасе глицеридов, не расплавившихся при этой температуре. Необходимо отметить, что показатель твердости, как и содержание твердых глицеридов в саломасе, наиболее трудно поддается регулированию в ходе гидрогенизации, так как твердость определяется не только глубиной гидрирования, но и кислотным, а также глицеридным составом исходного сырья и степенью изомеризации непредельных жирных кислот в глицеридах.

К основным показателям, характеризующим качество пищевого саломаса, относится его цвет. Цвет саломаса оказывает решающее влияние на товарный вид маргариновой продукции. Из саломаса, который в застывшем виде обладает чистым белым цветом (до третьего номера по эталону), получается продукция хорошего цвета. Темный или сероватый цвет саломаса (от седьмого до десятого номера по эталону) передается маргарину.

Повышение кислотного числа свидетельствует, что процесс гидрогенизации проводился с нарушением технологического режима. При последующей рафинации такого саломаса увеличиваются отходы жира, а также несколько затрудняется его дезодорация (процесс обработки жира острым паром для удаления специфического запаха).

Никель попадает в саломас в процессе производства, он является основным компонентом катализаторов гидрогенизации жиров. После завершения реакции никель отделяется от полученного продукта фильтрованием. При тщательном ведении процесса в нерафинированном саломасе остается не более 10 мг никеля на 1 кг продукта. Более высокое содержание никеля свидетельствует о том, что режим фильтрования не выдержан, и кроме того в саломасе имеются никелевые соли жирных кислот.

Процесс гидрогенизации ведется при температуре 180—220°С, поэтому в готовом продукте не должны оставаться влага и летучие вещества. ОСТОм допускается содержание этих веществ в пределах 0,15% из-за возможности попадания влаги в саломас при транспортировке и хранении.

Нормы качества технического саломаса. Физико-химические показатели разных видов и марок технического саломаса по действующим ОСТу и ТУ приведены в табл. 6.

В отличие от пищевого саломаса основным показателем, технического саломаса является его титр — температура застывания жирных кислот. Это обусловлено тем, что как в производстве туалетного и хозяйственного мыла, так и при выработке стеарина используются не глицериды, а выделяемые из них жирные кислоты. Титр характеризует товарное качество саломаса, его пригодность для выработки тех или иных видов продукции.

Технический саломас вида 3, предназначенный для выработки туалетного мыла, должен иметь титр 39—43°С. Это вызвано тем, что туалетное мыло обычно используется для мытья в холодной

Таблица 6

Показатели	Вид 3, саломас для туалетного мыла		Вид 4, саломас для хозяйственного мыла		Вид 5, саломас для стеарина				Кашалотовый саломас гидрированный	
	марки 1	марки 2	марки 3	марки 4	марки 5-1	марки 5-2	марки 5-3	марки 6	для косметической продукции	для мыла
Цвет в твердом состоянии, номер эталона по прибору ВНИИЖ-18, не выше,	5	—	10	—	10	10	10	10	—	—
Визуально, не темнее	Светло-кремового	Светло-коричневого	Кремового	Коричневого	Кремового				От белого до светло-кремового без серого оттенка	От белого до светло-желтого
Титр (температура застывания жирных кислот), °С	39—43	39—43	46—50	46—50	65	58	53	54	—	—
Кислотное число, мг КОН, не более	3,5	Не нормируется	5	Не нормируется	8	7	6	3	5	5
Содержание влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1	1
Содержание никеля, мг/кг, не более	20	60	20	60	20	20	20	20	16	20
Йодное число, % J ₂ , не более	65	65	65	55	2,5	17	30	1	16	40

Примечание. Кашалотовый саломас должен иметь температуру плавления не ниже 40° С, запах рыбьего жира должен отсутствовать.

или умеренно теплой воде и необходимо, чтобы в этой воде мыло успело раствориться. Кроме того, в рецептуру туалетного мыла, как правило, жидкие масла не добавляются.

Технический саломас вида 4 для выработки хозяйственного мыла должен иметь титр в пределах 46—50°С. Это мыло используют в основном для стирки в горячей воде. В рецептуру хозяйственного мыла для снижения титра жировой смеси добавляется значительное количество жидких видов жиров и жирозаменителей. Это обеспечивает экономное расходование саломаса при сохранении товарного вида и моющей способности хозяйственного мыла.

Высокий титр саломаса вида 5 для стеарина является основным показателем товарных свойств этого продукта. Чем выше титр саломаса, тем лучше качество получаемого из него стеарина и соответственно выше цена на этот продукт.

В зависимости от местных условий потребителей ОСТ допускает снижение верхнего предела титра всех видов технического саломаса на 1—2°С и нижнего предела титра саломаса вида 3 на 1°С.

Титр саломаса повышается по мере насыщения входящих в его состав глицеридов ненасыщенных жирных кислот. Таким образом, йодное число технического саломаса находится в связи с его титром. С повышением титра жирных кислот йодное число саломаса понижается. Для саломаса вида 5 йодное число является основным показателем его товарного качества.

Цвет саломаса оказывает существенное влияние на цвет вырабатываемой из него продукции. Это особенно важно для саломаса вида 3, используемого для выработки туалетного мыла, поскольку внешний вид этого мыла, как окрашенного, так и неокрашенного, в значительной мере зависит от цвета перерабатываемого саломаса. Показатель цвета не является определяющим при выработке саломаса вида 4 для хозяйственного мыла, он может иметь цвет по прибору ВНИИЖ-18 до десятого номера. Такое допущение в ОСТе обусловлено стремлением использовать при выработке хозяйственного мыла низкосортные темноокрашенные виды жиров. Саломас марок 3-1 и 4-1, выработанный из растительных масел, рафинированных бесщелочным методом, по согласованию с потребителем может иметь цвет не темнее светло-коричневого. Саломас, вырабатываемый из животных жиров, может иметь оттенок, свойственный исходным жирам. Саломас вида 5 может обладать цветом до 10-го номера эталона по прибору ВНИИЖ-18. Это обусловлено тем, что в процессе получения стеарина он осветляется (в процессе дистилляции). Однако при выработке стеарина для косметического производства и получения пищевых поверхностно-активных веществ желательно отбирать наиболее светлые виды сырья.

Технический саломас всех видов и марок не должен обладать посторонним запахом.

Кислотное число саломаса, как показала практика, при про-

чих равных условиях находится в зависимости от влажности масла и водорода, а также от длительности процесса насыщения. В соответствии с этим ОСТ предусматривает верхний предел кислотного числа для различных видов технического саломаса. Повышение кислотного числа сверх этих пределов нежелательно, так как сопровождается повышением потерь жиров и снижением выхода глицерина при последующей переработке саломаса.

Влага и летучие вещества, как и при выработке пищевого саломаса, попадают в готовый продукт в процессе его последующего хранения и транспортировки. Содержание этих веществ не должно превышать 0,3%.

Содержание никеля во всех видах и марках технического саломаса не должно превышать 20 мг на 1 кг. Исключение составляют саломасы марок 3-4 п 4-2, у которых верхняя норма повышается до 60 мг/кг в связи с возможностью образования никелевых солей жирных кислот при гидрогенизации высококислотных масел. Эти соли не отделяются при принятых на гидрозаводах методах фильтрации.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И САЛОМАСА

Основные методы контроля качества сырья и саломаса выполняют непосредственно в цеховой лаборатории; более сложные анализы, например определение йодного числа, содержания никеля, проводят в общезаводской лаборатории.

Органолептические показатели. Определение органолептических показателей жидких растительных масел и китового жира (вкус, запах, цвет, прозрачность) проводят при температуре 20° С, саломаса и твердых жиров — при температуре на несколько градусов выше их температуры плавления. Цвет саломаса и твердых жиров определяют в застывшем состоянии.

Вкус — несколько капель исследуемого жира комнатной температуры принимают на кончик языка и по истечении 10—15 с определяют характер ощущаемого вкуса.

Для оценки запаха масло наносят тонким слоем на стеклянную пластинку или слегка растирают на тыльной стороне ладони. Для более отчетливого проявления специфического запаха жир нагревают в стакане до 50° С. При известном навыке легко отличить запах подсолнечного масла от хлопкового или горчичного и т. д. Хорошим считается запах с выраженным видовым ароматом.

Цвет жидких жиров определяют в прозрачном стакане из бесцветного стекла при высоте слоя не менее 50 мм и рассматривают в проходящем и отраженном свете на белом фоне (на листе белой бумаги). При этом фиксируются цвет и оттенки анализируемого жира, например желтый с зеленоватым оттенком, темно-зеленый и др. Кроме того, делается примечание — жир прозрачный или мутный (мутноватый).

Цвет застывающих саломаса, животных топленых жиров и пальмового масла определяют визуально при освещении поверх-

ности дневным рассеянным светом при температуре 15—20° С. Для этого жир слоем толщиной около 5 мм помещают на пластинку из молочного стекла. При этом фиксируют цвет и оттенки цвета, например белый, сероватый, светло-коричневый, желтый, светло-желтый с зеленоватым оттенком и т. д.

Физико-химические показатели. Для определения кислотного числа в коническую колбу на 250 мл отвешивают 2—5 г жира. Затем в колбу добавляют 50 мл нейтрализованной смеси растворителя, состоящей из двух частей этилового эфира и одной части ректификованного спирта. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения жира. Если жир растворяется не полностью, колбу слегка нагревают. В охлажденный до комнатной температуры раствор добавляют 3—4 капли индикатора фенолфталеина и немедленно титруют его при постоянном помешивании 0,1 н. водным раствором гидроксида калия до слабозащелачивания.

Кислотное число жира вычисляется по формуле

$$к.ч. = 5,61V/P,$$

где к. ч. — кислотное число, мг КОН; 5,61 — содержание гидроксида калия в 0,1 н. растворе, мг/мл; V — количество мл 0,1 н. раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование; P — навеска жира, г.

Если 0,1 н. раствор КОН содержит не точно 5,61 мг КОН в 1 мл, то в формулу вводят поправочный коэффициент.

Для определения содержания влаги и летучих веществ (ускоренный метод) металлический стаканчик диаметром 40—50 мм и высотой 35—40 мм (бюкс) предварительно высушивают в сушильном шкафу при 102—105° С, охлаждают и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем в стакан вносят 2—3 г жира и снова взвешивают его с той же точностью. Стакан с жиром помещают в сушильный шкаф, в котором поддерживается температура 102—105° С. Через 1 ч стаканчик вынимают из шкафа и после охлаждения взвешивают, затем снова помещают в сушильный шкаф на 30 мин и повторно взвешивают, после чего снова помещают в сушильный шкаф. Так поступают до тех пор, пока разность между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,0002 г.

Содержание влаги и летучих веществ в жире находят по формуле

$$B = (M_1 - M_2) 100/P,$$

где B — содержание влаги и летучих веществ в жире, %; M_1 — масса стаканчика с жиром до высушивания, г; M_2 — масса стаканчика с жиром после высушивания, г; P — навеска жира, г.

Если в исследуемом жире предполагается наличие повышенного количества влаги, то в стаканчик вместе с жиром помещают 5—6 г чистого, прокаленного, высушенного до постоянной массы кварцевого песка. Жир тщательно смешивают с песком и дальнейшие операции проводят так, как описано выше.

При определении содержания отстоя (к отстою относятся вещества, нерастворимые в петролейном эфире) для анализа отбирают пробу исследуемого жира массой 50—100 г, взвешенную с точностью до 0,01 г. Пробу помещают в колбу и смешивают с трехкратным (по массе) количеством петролейного эфира. Эфир растворяет жиры и жироподобные сопутствующие вещества. Раствор жира в эфире фильтруют через бумажный фильтр, предварительно высушенный при 102—105°С и взвешенный с точностью до 0,001 г. Когда весь раствор перелит, на фильтр смывают эфиром со стенок колбы оставшиеся на них нерастворившиеся частицы и эту жидкость также сливают на фильтр. В случае необходимости промывку повторяют, пока на стенках колбы не будут оставаться какие-либо следы осадка.

Фильтр также промывают эфиром до тех пор, пока из него не будет полностью удален жир. Верхние края фильтра с пятнами жира осторожно, чтобы не порвать фильтр, срезают, помещают в фильтр и снова промывают его эфиром. Промывка считается законченной, когда капли эфира, вытекающего из воронки, не оставляют на подкладываемой фильтровальной бумаге следов (эфир полностью испаряется, а жир оставляет на ней следы).

Фильтр вместе с оставшимся на нем осадком переносят в стаканчик и помещают в сушильный шкаф. Высушивание при 102—105°С ведут до постоянной массы в таком же порядке, как это описано при определении содержания влаги и летучих веществ.

Массу отстоя вычисляют по формуле

$$O = (M_1 - M_2) 100/P,$$

где O — масса отстоя, %; M_1 — масса фильтра с высушенным осадком, г; M_2 — масса фильтра без осадка, г; P — навеска масла, г.

Для определения интенсивности окраски пользуются объективным методом, основанным на сравнении окраски исследуемого образца с калиброванным эталоном. Для большинства жидких растительных масел (кроме хлопкового) универсальным методом является сопоставление испытываемого образца с эталонным раствором йода, имеющим одинаковую интенсивность окраски. Для проведения анализа в лаборатории имеются запаянные пробирки из бесцветного стекла диаметром 10 мм и высотой 150 мм, в которых находятся растворы йода разной концентрации. Каждая пробирка имеет свой номер и показатели, которые приведены в табл. 7.

Таблица 7

Номер пробирки	Цветное число	Номер пробирки	Цветное число	Номер пробирки	Цветное число
1	100	6	50	11	15
2	90	7	40	12	10
3	80	8	30	13	5
4	70	9	25	14	1
5	60	10	20		

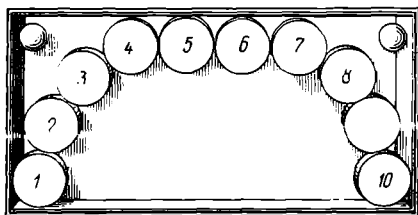


Рис. 5. Цветомер ВНИИЖ-18 (общий вид).

Для определения цветности профильтрованный жир наливают в чистую сухую пробирку таких же размеров, что и эталонные. При комнатной температуре в отраженном дневном свете сравнивают на белом фоне цвет масла с цветом стандартных водных растворов йода. При этом цветное число масла по йоду в условных единицах характеризует пробирка, интен-

сивность окраски которой совпадает или приближается к образцу.

Интенсивность окраски хлопкового масла определяют обычно в условных единицах, сопоставляя цвет столбика масла с цветом набора желтых и красных стеклянных пластинок-фильтров, помещаемых в калориметр.

Для оценки цвета застывающих жиров, например саломаса, во ВНИИЖе (Всесоюзный научно-исследовательский институт жиров) разработан специальный цветомер, содержащий набор из 10 пластмассовых пластинок (1—10), помещенных в кассету (рис. 5).

Стакан с расплавленным саломасом помещают в кристаллизатор, заполненный мелкими кусочками льда с водой (температура около 0°C), и охлаждают при интенсивном перемешивании до образования мазеобразной массы. Эту массу заливают в формочку (кювету) с избытком, переносят в холодильник и выдерживают в течение 15—20 мин при температуре $0\text{—}5^{\circ}\text{C}$. Верхний слой застывшего саломаса срезают острым ножом до кромки. Затем формочку с жиром помещают в кассету между двумя эталонами, близкими к образцу по интенсивности окраски. Цвет саломаса характеризуется либо одним номером эталона, либо двумя соседними. Самый светлый саломас соответствует первому номеру пластинки, самый темный (сероватый) имеет десятый номер.

Поверхность эталонных пластинок цветомера протирают перед исследованием ваткой, смоченной мыльной водой или эфиром, а затем сухой ваткой, чтобы смыть возможные отложения на их поверхности.

Для определения температуры плавления высушенный жир расплавляют при $50\text{—}80^{\circ}\text{C}$ и набирают в стеклянный капилляр. Капилляр — это тоненькая, открытая с обеих сторон стеклянная трубка с внутренним диаметром 1—1,2 мм, высотой 50—60 мм и толщиной стенок 0,2—0,3 мм. Высота столбика жира в капилляре около 10 мм. Капилляры с жиром помещают в холодильный шкаф и выдерживают в течение 10 мин при температуре 0°C или в течение 1 ч при температуре от 1 до 10°C .

Прибор для определения температуры плавления приведен на рис. 6.

Капилляр 3 с охлажденным жиром прикрепляют при помощи тонкого резинового кольца в вертикальном положении к термометру 2 таким образом, чтобы столбик жира находился на одном уровне с ртутным шариком термометра. Цена деления шкалы термометра $0,1^{\circ}\text{C}$.

Термометр с капилляром подвешивают к штативу 4 и погружают в стакан 1 с водой температурой $15\text{--}18^{\circ}\text{C}$. При погружении капилляр с жиром должен находиться в воде на глубине $3\text{--}4\text{ см}$, а его нижний конец должен находиться на таком же расстоянии от дна стакана. Стакан с погруженным в него термометром и капилляром устанавливают на магнитную мешалку 5 с регулируемым электрообогревом и медленно при перемешивании нагревают воду со скоростью примерно 2°C в минуту в начале и 1°C в минуту в конце определения. Непрерывно наблюдают за показаниями термометра и состоянием жира в капилляре. Температурой плавления считают ту, при которой жир в капилляре начинает подниматься.

Определение температуры застывания жиров основано на специальном методе. Так, известно, что в процессе застывания всякого вещества происходит выделение некоторого количества теплоты, так называемой скрытой теплоты кристаллиза-

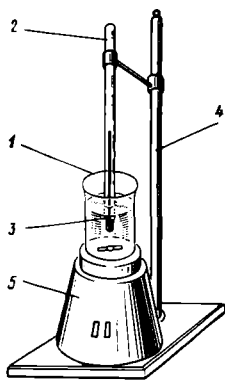


Рис. 6. Прибор для определения температуры плавления.

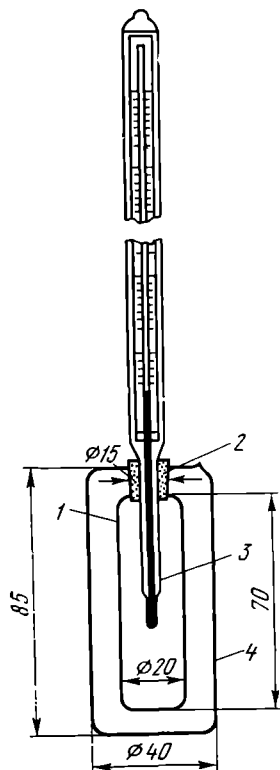


Рис. 7. Прибор Жукова для определения температуры застывания.

ции. Поэтому, если расплавленный жир медленно охлаждать, его температура сначала будет снижаться, а затем, когда он начнет застывать, падение температуры приостановится из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации. В отдельных случаях температура жира в процессе кристаллизации даже повышается, и только после завершения кристаллизации основной массы жира будет происходить дальнейшее ее понижение. На этом явлении и основан метод определения температуры застывания жира и его жирных кислот.

Для определения температуры застывания жиров предложено несколько приборов, одинаковых по принципу действия. На заводах наибольшее распространение имеет прибор Жукова.

Прибор Жукова (рис. 7) представляет собой стеклянную пробирку 1 диаметром 20 мм, высотой 70 мм, закрытую сверху пробкой 2. Через центр пробки в пробирку вставлен стеклянный термометр 3 с ценой деления шкалы $0,1^{\circ}\text{C}$. Пробирка помещается в стеклянном узкогорлом сосуде 4 диаметром 40 мм, высотой 85 мм. Пробирка с находящимся в ней термометром закрепляется в этом сосуде посредством той же пробки 2. Между стенками пробирки и сосуда образуется воздушная прослойка, которая уменьшает отдачу тепла в окружающее пространство и повышает точность определения.

Расплавленный жир наливают в пробирку, заполняя ее на $\frac{3}{4}$ объема, закрывают пробирку пробкой с термометром и помещают в стеклянный сосуд. Термометр должен находиться в центре пробирки. Первое время, когда температура жира относительно высокая, сосуд периодически осторожно встряхивают, придерживая пробку. Как только будет замечено помутнение жира, свидетельствующее о начале застывания, прибор оставляют в покое и наблюдают за показаниями термометра. Температура жира в пробирке сначала медленно понижается, а затем в момент застывания за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации несколько повышается и некоторое время остается постоянной. Максимальная температура после ее подъема принимается за температуру застывания жиров.

Титр жиров — это температура застывания жирных кислот, выделенных из этого жира. Этот показатель часто применяют для характеристики технических жиров, в том числе технического саомаса.

Первой операцией для проведения данного анализа является выделение из жира содержащихся в нем жирных кислот. Ее проводят следующим образом: в фарфоровую чашку диаметром 20 см на технических весах отвешивают 50 г жира и расплавляют его на водяной бане. К расплавленному жиру при хорошем перемешивании приливают спиртовой раствор гидроксида натрия (40 мл раствора NaOH концентрацией 380 г/л смешивают с 40 мл этилового спирта). Спиртовой раствор NaOH быстро и довольно полно омыляет жир, образуя натриевое мыло. Нагревание на водяной бане при перемешивании продолжают до полного удаления запаха

спирта. В фарфоровой чашке при этом остается мыло в виде мелких рассыпчатых комочков. К нему добавляют горячую воду и продолжают нагревание при перемешивании до образования однородной клеевидной массы.

Затем в массу, находящуюся в фарфоровой чашке, наливают 80 мл 20%-ной серной кислоты, которая разлагает мыло и высвобождает жирные кислоты. При этом содержимое чашки нагревают до полного осветления всплывающих вверх жирных кислот. Затем кислую воду осторожно сливают при помощи сифона, а жирные кислоты промывают в чашке горячей водой до нейтральной реакции. Воду также сливают при помощи сифона.

Промытые прозрачные жирные кислоты переливают в другую фарфоровую чашечку диаметром 7—8 мм, в которой их высушивают при нагревании до 100—105°С. Подготовленные таким образом жирные кислоты переносят в прибор Жукова. Дальнейшие операции проводятся так же, как и при определении температуры застывания жиров.

Для определения твердости саломаса применяется прибор Каминского. Этот прибор (рис. 8) имеет следующее устройство. На столике 1 смонтирована стойка 2 с коромыслом, короткое плечо коромысла имеет противовес 5 с грузом тонкой регулировки 4. На конце длинного плеча находится режущий механизм 14, расположенный точно над камерой 15, в которой находится подготовленный для анализа брусок жира. На конце режущего механизма укреплена тонкая проволоочка. Режущий механизм соединен с приемным бачком 13 для воды, имеющим водомерное стекло 8. Внутри приемника находится конус, а над ним расположен напорный водяной бачок 10.

Прибор Каминского устанавливают на столе строго в горизонтальном положении, выверяя его при помощи отвеса 3. Стрелка 6, уравновешенная противовесом, находится в нулевом положении в центре циферблата стойки.

Проверяемый на твердость саломас надо хорошо подготовить. В обойму прибора наливают расплавленный при 50°С жир и медленно, чтобы вышел воздух, погружают в жир две капсулы определенного сечения. Затем обойму с капсулами помещают на 15 мин в смесь воды со льдом, следя за тем, чтобы вода не попала в жир. Обойму с застывшим жиром вынимают из охлаждающей смеси и на несколько секунд опускают в стакан с горячей водой (50—70°С). После этого капсулы из жира вынимают, очищают их наружные стенки и снова помещают на 20 мин в смесь льда и воды,

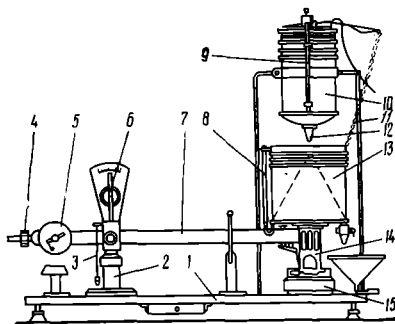


Рис. 8. Прибор Каминского для определения твердости жиров.

а затем на 1 ч в воду температурой 15° С. Подготовленную таким способом капсулу с охлажденным жиром помещают в гнездо камеры 15. Чтобы температура жира при определении была постоянной, через камеру пропускают проточную холодную водопроводную воду, поддерживая температуру в камере около 15° С.

Для определения твердости жира из напорного бачка 10 через краник 12 перепускают воду в приемный бачок 13. При этом масса бачка увеличивается тем больше, чем больше в него наливается воды. В определенный момент усилие, создаваемое массой воды, возрастает настолько, что проволока механизма 14 перерезает брусок жира, ширина которого 3 см. Когда режущий механизм входит в жир, он тянет за собой коромысло 7 и цепочку 11. Последняя через спускной рычаг освобождает шток 9, который опускается вниз и перекрывает краник 12.

По водомерному стеклу 8 отсчитывают уровень воды в приемном бачке. У прибора имеется таблица, при помощи которой по показаниям водомерного стекла находят условную твердость исследуемого жира. Таблицу для каждого прибора составляют отдельно. Твердость пищевого саломаса выражается в условных единицах. Одна условная единица показывает усилие (в г/см), необходимое для перерезания подготовленного бруска жира.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На какие основные виды и группы разбивается ассортимент саломаса?
2. По каким признакам пищевой и технический саломас относят к тому или иному виду? Чем отличаются между собой марки технического саломаса?
3. Какие основные требования предъявляются к качеству пищевого саломаса (по температуре плавления, твердости и цвету)?
4. Какая зависимость существует между основными показателями пищевого саломаса (между температурой плавления и йодным числом, между твердостью и количеством твердых глицеридов)?
5. Какие основные требования предъявляются к качеству технического саломаса?
6. Что такое титр саломаса?
7. Какие требования предъявляются к цвету различных видов технического саломаса?
8. Как определить содержание влаги и летучих веществ в образце растительного масла или саломаса?
9. Как определить количество отстоя в образце подсолнечного масла?
10. Как определить цвет образцов подсолнечного масла, хлопкового масла, саломаса в застывшем состоянии?
11. Как определить температуру плавления образцов говяжьего жира и пищевого саломаса?
12. Как определить температуру застывания (титр) жирных кислот образца технического саломаса?
13. Как определить твердость образца пищевого саломаса?

Глава 5. ЩЕЛОЧНАЯ РАФИНАЦИЯ ЖИРОВ

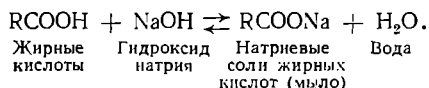
Назначение рафинации — удалить из исходного жира сопутствующие ему вещества и примеси, затрудняющие процесс гидрогенизации и ухудшающие качество саломаса. Рафинация включает

в себя следующие процессы: гидратацию для удаления фосфатов, щелочную рафинацию для удаления свободных жирных кислот и отбеливание для удаления красящих веществ.

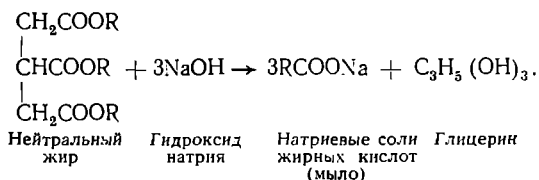
ОСНОВЫ ЩЕЛОЧНОЙ РАФИНАЦИИ

В процессе щелочной рафинации жиры обрабатывают раствором едкой щелочи, преимущественно гидроксидом натрия, который связывает жирные кислоты и другие вещества, имеющие кислую реакцию, образуя с ними натриевые соли, называемые мылами. Одновременно с нейтрализацией кислых продуктов протекают и другие реакции. Так, в водорастворимое состояние переходят и некоторые органические примеси, в том числе белковые вещества, а также часть пигментов жира. Таким образом, в результате щелочной рафинации происходит не только нейтрализация (снижение кислотности) жира, но и более глубокая его очистка.

Реакция нейтрализации жирных кислот. При взаимодействии раствора NaOH с жирными кислотами протекает следующая химическая реакция:

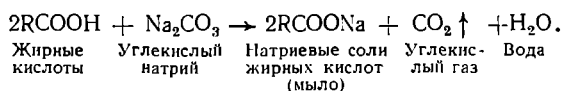


Наряду с этим гидроксид натрия может реагировать с нейтральным жиром, образуя мыло и глицерин,



В результате омыления нейтрального жира уменьшается выход рафинированного продукта, поэтому процесс стараются вести так, чтобы щелочь в основном взаимодействовала со свободными жирными кислотами и в минимальной мере омыляла нейтральный жир.

Для связывания свободных жирных кислот можно также применять углекислый натрий. При температуре 85—90° С протекает химическая реакция, в результате которой одна молекула углекислого натрия связывает две молекулы жирных кислот и выделяет одну молекулу углекислого газа.



Углекислый натрий реагирует только со свободными жирными кислотами и не омыляет нейтральный жир, поэтому выход рафи-



Рис. 9. Схема образования мыльных пленок в процессе щелочной рафинации.

нированного жира повышается. Однако во время реакции выделяется углекислый газ. Газ попадает в образующиеся в процессе нейтрализации хлопья мыла, делает их пористыми, вследствие чего они вместе с углекислым газом поднимаются кверху. В результате этого затрудняется отделение масла от образовавшегося при рафинации мыла. На практике щелочную рафинацию, как правило, проводят едкой щелочью, реже смесью едкой щелочи и углекислого натрия.

Реакция связывания свободных жирных кислот щелочью протекает в довольно сложных условиях, что обусловлено физико-химической характеристикой веществ, участвующих в реакции.

Механизм образования мыльных пленок. По исследованиям проф. А. А. Шмидта, в момент, когда капля раствора едкой щелочи попадает в массу жира, в результате взаимодействия ее с жирными кислотами на поверхности этой капли образуются тончайшие пленки мыла. Эти пленки, плотность которых больше плотности жира, движутся вниз. В процессе движения пленки встречают сопротивление слоя жира, в результате чего находящаяся на поверхности капля пленка сначала сдвигается в сторону, противоположную движению капли, а затем и совсем отрывается от нее. В момент отрыва от капли пленка образует мешочек, внутри которого содержится некоторое количество не успевшей прореагировать щелочи и жир. Между щелочью и жиром внутри мешочка протекает реакция омыления, пока не будет израсходована вся щелочь.

После отрыва первой пленки на обнажившейся поверхности капли щелочи образуется новая мыльная пленка, с которой происходит то же, что и с первой. Схема образования мыльных пленок приведена на рис. 9.

Образующиеся мыльные пленки обладают рядом специфических свойств, благодаря которым пленки поглощают (адсорбируют) некоторые примеси, находящиеся в жирах, в том числе слизистые и красящие вещества. Благодаря этому при щелочной рафинации жир освобождается не только от свободных жирных кислот, но и частично от других примесей, становится менее окрашенным и более прозрачным.

Концентрированные мыльные пленки способны образовывать эмульсии жиров с водой. Эмульсиями называют однородную нерасслаивающуюся смесь двух взаимно нерастворяющихся веществ, в данном случае жиров и воды. Для образования более или менее стойкой эмульсии необходимо, чтобы в ней находилось в небольшом количестве третье вещество — эмульгатор. При ра-

финации жиров эмульгаторами являются присутствующие в маслах фосфатиды, а также образующиеся в процессе щелочной рафинации натриевые соли жирных кислот — мыла.

Образование эмульсий на данной стадии щелочной рафинации сопровождается увеличением перехода части нейтрального жира в soapstock, в результате чего уменьшается выход рафинируемого продукта и ухудшаются показатели производства.

В процессе щелочной рафинации образуется отход довольно сложного и непостоянного состава, который называется soapstock.

Условия ведения процесса рафинации. Большое влияние на ход рафинации оказывает качество исходного жира. Присутствие в жире примесей, например фосфатидов, влияет на структуру образующегося soapstock, делая более прочными мыльные пленки, они труднее поддаются разрушению при последующей обработке soapstock.

С повышением начальной температуры жира и раствора щелочи уменьшаются размеры образующихся мыльных частичек и одновременно увеличивается скорость движения их в жире благодаря снижению вязкости последнего. Это облегчает отделение образующегося мыла от основной массы жира. Вместе с тем, повышение температуры реакции увеличивает омыление нейтрального жира, что нежелательно. Поэтому при работе со слабыми растворами едкой щелочи проводят реакцию нейтрализации при 85—95° С, при работе с концентрированными растворами поддерживают температуру 60—80° С.

Концентрация раствора щелочи оказывает большое влияние на экономические показатели процесса. С увеличением концентрации усиливается реакция омыления нейтрального жира, повышается расход щелочи и уменьшается выход рафинированного продукта. В то же время крепкие растворы щелочи оказывают лучший осветляющий эффект, так как крепкая щелочь разрушает некоторые красящие вещества и другие примеси.

В зависимости от концентрации растворы щелочи разделяют на слабые (до 90 г/л NaOH), средние (от 91 до 150 г/л) и концентрированные (от 151 г/л и выше).

На практике придерживаются следующего правила. Светлые масла с низкой кислотностью рафинируют слабыми растворами щелочей. С повышением начальной кислотности жира крепость щелочного раствора повышают. Высококислотные масла рафинируют концентрированными растворами.

Поскольку реакция между растворами щелочи и жирными кислотами протекает на поверхности капель, то чем меньше их размер, тем больше поверхность контакта. С учетом этого в практике щелочной рафинации стремятся вводить раствор щелочи в виде мелких и мельчайших капель либо добиваются интенсивного перемешивания жира со щелочным раствором.

В современных схемах щелочной рафинации предусматривается очень тесное смешивание между собой жира и раствора щелочи, а в некоторых из них также дополнительное дробление жира

и раствора щелочи на мельчайшие капли. Наилучшие условия для этого создаются при щелочной рафинации на линиях непрерывного действия.

На условия ведения щелочной рафинации большое влияние оказывают примеси, находящиеся в масле. Поэтому на рафинацию рекомендуется направлять масла, предварительно отстоявшиеся в течение нескольких суток в запасных резервуарах.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ И ПОДГОТОВКА ВОДЫ

Приготовление раствора едкого натра. Едкий натр — гидроксид натрия (мол. масса 40,1), поступающий в барабанах, растворяют в воде в специально оборудованной коробке. Барабаны перед погружением в воду осторожно обмывают струей горячей воды из шланга, чтобы удалить приставшие к ним посторонние вещества. Затем ломиком открывают малое дно (крышку) в торце барабана. Чистые вскрытые барабаны клещами-захватами при помощи электротельфера поднимают и перемещают в продолговатый резервуар, оборудованный наклонной решеткой и расположенным ниже ее дырчатым змеевиком для острого пара. Барабаны укладывают рядами вплотную один к другому. Уровень воды в резервуаре в момент укладки должен быть ниже решетки не менее чем на 200 мм, чтобы при опускании барабанов не образовывались брызги.

На загруженные барабаны заливают воду так, чтобы они оказались погруженными в нее. Затем осторожно подогревают воду, пуская острый пар в змеевик. После растворения откачивают полученный раствор щелочи. Порожние барабаны осторожно промывают водой из шланга и вынимают их тем же тельфером с клещами-захватами. Не разрешается вынимать порожние барабаны до откачки раствора. Раствор щелочи перекачивают в запасной резервуар для хранения и дальнейшего использования; его хранят в закрытых стальных резервуарах и коробках, исключая контакт с воздухом. Растворы гидроксида натрия способны поглощать углекислоту из воздуха, превращаясь в углекислые соли, менее активные при рафинации, чем едкие.

Едкий натр (товарное название «каустическая сода») выпускают нескольких марок и сортов в твердом и жидком виде. Твердый продукт представляет собой белую непрозрачную массу, содержащую 96—98% NaOH. Упаковывают его в железные барабаны массой до 200 кг. Жидкий едкий натр поступает в железнодорожных цистернах в виде концентрированных растворов, содержащих 42—45% NaOH. Примесями его чаще всего бывают углекислый натрий (1,2—2%) и поваренная соль (1—4%). В едком натре II сорта содержится до 0,2% железа. Такой едкий натр нежелательно применять при рафинации жиров.

На практике часто приходится понижать или повышать кон-

центрацию растворов щелочей. В этом случае расчет ведут по формулам:

$$B = P (K_{н.р} - K_p) / K_p;$$

$$Л = P (K_p - K_{нач}) / (K_{н.р} - K_p),$$

где B — количество воды, которое надо добавить для разбавления щелочи, л; P — начальное количество раствора, которое находится в резервуаре, л; $K_{н.р}$ — концентрация крепкого раствора щелочи, г/л; K_p — концентрация раствора щелочи, которую необходимо получить, г/л; $Л$ — количество щелочи, которое надо добавить в резервуар для повышения концентрации раствора, л; $K_{нач}$ — начальная концентрация раствора щелочи в резервуаре.

Приготовление раствора кальцинированной соды. Для этой цели применяют углекислый натрий (углекислая сода); товарное название «кальцинированная сода», химическая формула Na_2CO_3 , молекулярная масса 106. Кальцинированную соду выпускают в виде белого мелкокристаллического порошка нескольких марок и сортов, содержащих 99—91% Na_2CO_3 . В качестве примесей в ней содержатся различные соли калия, а также серноокислый натрий. На заводы кальцинированная сода поступает чаще всего в бумажных многослойных мешках, а также в прорезиненных контейнерах вместимостью по 1,5—2 т. Кальцинированная сода легко поглощает влагу из воздуха и при этом комкуется, поэтому ее следует хранить в сухом складе.

По мере надобности кальцинированную соду растворяют в воде, приготавливая растворы нужной концентрации. Растворение ведут в стальных коробках при легком нагревании и перемешивании острым паром. Мешки с содой во избежание попадания пыли в помещение вскрывают над бункером, снабженным вытяжной трубой.

При поступлении соды в контейнерах их подвозят из склада электрокарами и выгружают в коробку при помощи пневматического транспорта.

Подготовка сульфата натрия. Сульфат натрия применяется в качестве добавки к растворам едкого натра для снижения эмульгирующего действия мыла, образующегося при щелочной рафинации. Такие добавки получили название гидротропных. При работе с гидротропными добавками уменьшается уход с соапстоком нейтрального жира, и благодаря этому увеличивается выход рафинированного жира.

Безводный (прокаленный) сульфат натрия представляет собой кристаллический порошок белого цвета, химическая формула Na_2SO_4 , молекулярная масса 142. Выпускают его нескольких марок и сортов. В безводном продукте содержится 99% сульфата натрия. Непрокаленный сульфат натрия содержит 10 молекул кристаллизационной воды на одну молекулу.

Сульфат натрия добавляют к подготовленному раствору едкого натра в количестве 3—4% от массы раствора. После тщательного перемешивания смесь используют для нейтрализации жирных кислот рафинируемого жира.

Подготовка воды. Чистая вода — жидкость без цвета, вкуса и запаха. Вода — активное вещество, в ней хорошо растворяются соли, щелочи, кислоты, спирты и многие другие соединения. Важным технологическим показателем воды является ее жесткость, которая зависит от количества растворенных в ней солей кальция и магния.

Жесткость воды измеряется в миллиграмм-эквивалентах на 1 л (мг-экв/л) или в условных единицах — градусах жесткости. Однако часто еще применяется шкала немецких градусов жесткости (Н), 1 мг-экв/л жесткости соответствует 2,8°Н. В 1 л воды жесткостью 1 мг-экв содержится 20,04 мг кальция (Ca) или 12,6 мг магния (Mg) в виде их солей. Вода жесткостью менее 4 мг-экв/л условно считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и выше 12 мг-экв/л — очень жесткой. Дождевая и снеговая, а также дистиллированная вода (конденсат) не содержат солей жесткости и относятся к очень мягкой воде. Жесткость воды в различных районах страны колеблется в широких пределах и зависит от источников водоснабжения.

Соли кальция и магния, содержащиеся в жесткой воде, с жирными кислотами могут образовывать мыла, которые трудно удаляются и затрудняют процесс гидрогенизации. Кроме того, из-за своей липкости эти соли оседают на греющих поверхностях аппаратуры, ухудшают условия их работы и затрудняют очистку.

Для предупреждения этого при рафинации жиров необходимо применять мягкую воду, лучше всего конденсат или умягченную с жесткостью не выше 1 мг-экв/л. Умягченную воду получают при специальной химической обработке, в результате которой из нее удаляется большая часть солей жесткости.

Конденсат или умягченную воду необходимо применять как при подготовке растворов щелочи и лимонной кислоты, так и при промывке жиров после щелочной рафинации.

ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ЩЕЛОЧНОЙ РАФИНАЦИИ

Схема щелочной рафинации жиров, применяемая на гидрозаводах, приведена на с. 63.

Исходный жир обрабатывают фосфорной кислотой. После этого его без отделения продуктов реакции передают на обработку щелочью. Если масло не содержит фосфатидов, то его сразу направляют на рафинацию щелочью.

В настоящее время существует несколько методов отделения soapstock от основной массы обработанного масла. Одни основаны на разности плотности масла и soapstock. Soapstock, удельная масса которого выше, чем у масла, отделяется от него отстаиванием или сепарированием. Другие методы основаны на способности soapstock растворяться в слабых растворах едкой щелочи или поваренной соли.



После отделения основной массы соапстока в масле остается небольшое количество мыла, которое извлекается промывкой мягкой водой. Промывную воду удаляют, а жир направляют на суш-

ку. В ряде случаев жир перед сушкой обрабатывают раствором лимонной кислоты. Высушенное масло передается на отбеливание или сразу на гидрогенизацию.

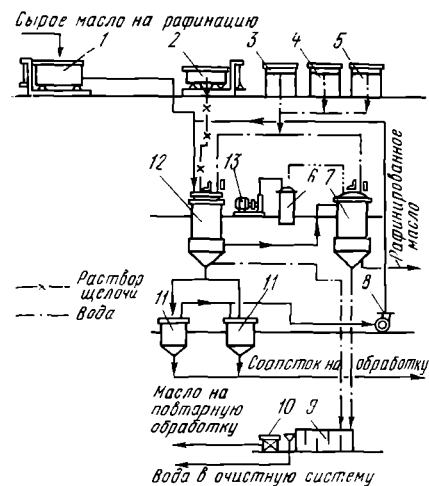
На гидрогенизационных заводах применяют различные технологические схемы щелочной рафинации растительных масел. Среди них наибольшее распространение получили схемы непрерывного действия с сепараторами. При переработке мелких партий жиров, рафинация которых на линиях непрерывного действия неэкономична, используют аппаратуру периодического действия.

РАФИНАЦИЯ ЖИРОВ В АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Аппаратурно-технологическая схема щелочной рафинации

Из коробки 1 (рис. 10), установленной на весах, отвешенная порция рафинируемого жира поступает в нейтрализатор 12. В нейтрализаторе жир нагревается глухим паром до установленной температуры. В аппарат из мерника 2, установленного на весах, или по объему, подается рассчитанное количество раствора щелочи. Образующийся соапсток при отстаивании оседает в конусном дне нейтрализатора. Жир, освобожденный от основной массы соапстока, перемещается в промывочно-сушильный аппарат 7. Здесь он промывается горячим конденсатом или умягченной водой, поступающей из мерника 4, или раствором NaCl из мерника 3.

После отстаивания промывную воду спускают через жироловушку 9 в очистную систему канализации. Всплывающий в ловушке



жир поступает в сборный бачок 10, из которого возвращается на повторную нейтрализацию. После отделения последней промывной воды жир в том же аппарате 7 высушивается под вакуумом. При необходимости перед сушкой жир в аппарате 7 можно обрабатывать раствором лимонной кислоты, поступающей из мерника 5.

Пар, отходящий из аппарата 7 конденсируется в трубчатом холодильнике 6. Несконденсировавшиеся газы и воздух откачиваются вакуум-насосом 13.

Соапсток, отделившийся в нейтрализаторе, сливается в приемник 11. Здесь при отстаивании из него дополнительно выделяют некоторое количество

Рис. 10. Аппаратурно-технологическая схема щелочной рафинации периодического действия.

жира, который насосом 8 возвращается в основное производство.

Затем соапсток направляют на обработку.

Технологические операции периодической щелочной рафинации

Нейтрализация жиров. В схемах периодического действия применяют реакторы-нейтрализаторы вместимостью от 5 до 50 т. В этих аппаратах производят нейтрализацию свободных жирных кислот раствором щелочи и последующее отстаивание реакционной массы для отделения рафинированного масла от образовавшегося соапстока.

Нейтрализатор периодического действия (рис. 11) представляет собой стальной вертикальный аппарат, который состоит из цилиндрического корпуса 4 с коническим дном 9 и плоской крышкой 13. У нижней части цилиндрического корпуса и у конического дна аппарата расположена паровая рубашка 6. Для перемешивания аппарат снабжен грабельной мешалкой 10, насаженной на вертикальный вал 18. Вращение вала осуществляется от электродвигателя 1 через редуктор 14.

Вертикальный вал состоит из двух частей, соединяющихся между собой кулачковой муфтой 17, включаемой при помощи рычага 2. Благодаря этой муфте верхняя часть вала 18^а может вращаться в то время, когда нижняя с лопастями мешалки остается неподвижной.

Верхняя часть вала 18^а имеет кольцевую выточку, образующую канал, соединяющийся с насаженными на вал пятью радиально расположенными разной длины улитками 16. По каналу через улитки в аппарат можно подавать раствор щелочи, соли, воду и др. При вращении верхней части вала улитки благодаря разному расстоянию от центра вала равномерно распределяют реагенты над находящейся в спокойном состоянии массой жира. Реагенты можно подавать также через смонтированные под его крышкой сетки 15.

Уровень жира в аппарате контролируют при помощи мерной рейки 11, а температуру — по термометру 12.

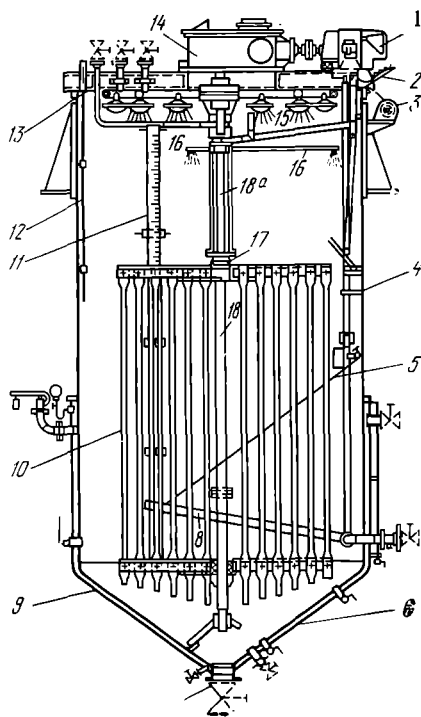


Рис. 11. Нейтрализатор периодического действия.

После отстаивания нейтрализованный жир осторожно при помощи шарнирной трубы 8 отсасывается в промывочно-сушильный аппарат. Подъем и опускание шарнирной трубы производятся при помощи троса 5 и ручной лебедки 3. Соапсток выпускают из аппарата через патрубок 7.

Производительность нейтрализаторов составляет 3—5 т жира в сутки на 1 т рабочей загрузки аппарата.

Перед началом работы нейтрализатор заполняют жиром, включают механическую мешалку, подогревают жир до установленной температуры. Затем в него вводят расчетное количество раствора щелочи. ВНИИЖем рекомендуются следующие параметры ведения процесса в аппаратах периодического действия (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Сырье	Начальное кислотное число жира к.ч.н., мг КОН	Концентрация раствора NaOH, г/л	Избыток щелочи $K_{изб}$	Температура в аппарате, °С		Длительность отстаивания, ч
				в начале процесса	в конце процесса	
Масло						
подсолнечное	До 5—7	85—105	1,1—1,2	45—50	90—95	До 6
подсолнечное	Выше 7	125—145	1,1—1,2	45—50	55—60	» 6
	10—17	170—175	До 1,3	45—50	55—60	» 6
рапсовое	—	125—150	До 2	60	60—65	Не менее 6
кукурузное	До 10	120—150	1,5—2	60—70	65—70	6—8
Китовый жир	До 5	80—100	До 1,5	45—50	55—60	До 6
Животные жиры	До 5	65—70	1,1—1,2	70	80	» 4

При работе со слабым раствором щелочи его нагревают до кипения и равномерно распределяют над неподвижным зеркалом жира через вращающиеся улитки. Раствор щелочи подают постепенно в течение 20—25 мин. Мешалка в это время должна быть выключена во избежание образования эмульсии.

После подачи всего количества раствора щелочи включают механическую мешалку и поднимают температуру жира до 90—95° С. Затем мешалку выключают и дают массе отстояться в течение 4—6 ч. За это время соапсток должен осесть на дно аппарата.

Если соапсток отделяется медленно, то в аппарат из мерника рекомендуется добавить 2—3% (от массы жира) нагретого до 95—100° С раствора поваренной соли концентрацией 8—10%.

В этом случае после отстаивания в нейтрализаторе образуется три слоя: сверху жир, под ним соапсток и на дне солевой раствор. Жир отсасывается в промывочно-сушильный аппарат, раствор соли спускается через жироловушку в очистную систему канализации. Соапсток передают в приемник.

При правильно проведенной операции нейтрализации остаточное кислотное число не должно превышать 0,25 мг КОН.

Промывка жира. Производится для удаления небольшого количества мыла, оставшегося в жире после отстаивания. Жир промывают 2—3 раза горячей водой (конденсатом или умягченной), расход которой составляет 8—10% от массы промываемого жира.

Для промывки и сушки масла периодическим методом применяют типовые аппараты вместимостью от 5 до 20 т масла.

Промывной и вакуум-сушильный аппарат периодического действия (рис. 12) имеет вертикальный цилиндрический корпус 1 с коническим днищем 7 и сферической крышкой 14, па которой расположен плотно закрывающийся люк 17. У дна части корпуса имеется паровая рубашка 3. Греющий пар вводится в рубашку сверху через патрубок 8. Конденсат выпускают через патрубок 6.

Аппарат снабжен механической мешалкой 2, насаженной на вертикальный вал 19, приводимый в движение электродвигателем 16 через редуктор 15. Обработываемый жир поступает в аппарат через патрубок 18 и выводится из него через патрубок 4. Под крышкой расположено кольцо с душами 12, через которые подается промывная вода. Спускают воду через нижний патрубок 5. В крышке расположен патрубок 13, через который аппарат присоединяется к вакуумной системе, когда проводится сушка жира.

Аппарат снабжен смотровыми стеклами 11 и комплектом контрольно-измерительных приборов, в том числе термометром 10 и предохранительным клапаном, устанавливаемым на патрубке 9 паровой рубашки.

Перед промывкой жир нагревают в аппарате глухим паром при перемешивании до 90—95° С. В него при работающей механической мешалке подают через душ нагретые до кипения конденсат или умягченную воду. Затем выключают мешалку и дают жиру отстояться в течение примерно 0,7—1 ч. Отделившуюся воду спускают в жироловушку и далее в очистную систему канализации.

Если в процессе промывки образуется эмульсия (это происходит, когда вместе с жиром из нейтрализатора захватывается некоторое количество соапстока или эмульсионного слоя), то ее разрушают, медленно и осторожно нагревая жир до 90—95° С при перемешивании в плотно закрытом аппарате под вакуумом. Нельзя форсировать нагревание, чтобы не вызвать вспенивания массы

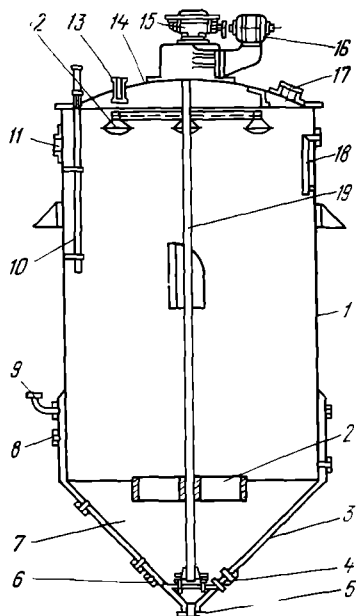


Рис. 12. Промывной и вакуум-сушильный аппарат периодического действия.

и переброса жира. После разрушения эмульсии промывку заканчивают, добавляя в жир новую порцию промывной воды. Остаток влаги в жире после промывки не должен превышать 0,5—0,6%.

Сушка жира. Осуществляется в этом же аппарате при температуре 90—95°С и остаточном давлении 5,3—6 кПа. К моменту окончания сушки на поверхности жира в аппарате исчезает пена. Труба, по которой отводится пар в конденсатор, становится на ощупь холодной, смотровое стекло не запотекает. Остаток влаги и летучих веществ в жире не должен превышать 0,1%.

РАФИНАЦИЯ ЖИРОВ НА ЛИНИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С СЕПАРАТОРАМИ

Аппаратурно-технологическая схема

В настоящее время на гидрогенизационных заводах широкое распространение получили линии непрерывного действия для щелочной рафинации жиров, обеспечивающие высокую эффективность производства, повышение производительности труда и снижение количества отходов при хорошем качестве продукции.

Линии непрерывного действия с сепараторами обладают большой маневренностью. В зависимости от качества перерабатываемого сырья можно менять количество и последовательность проводимых операций.

При переработке светлых растительных масел на этих линиях последовательно проводят обработку фосфорной кислотой для раз-

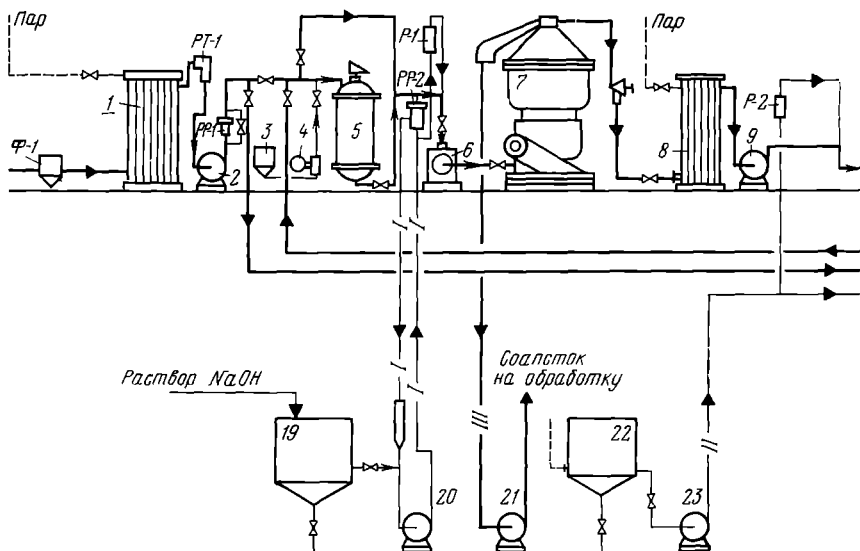


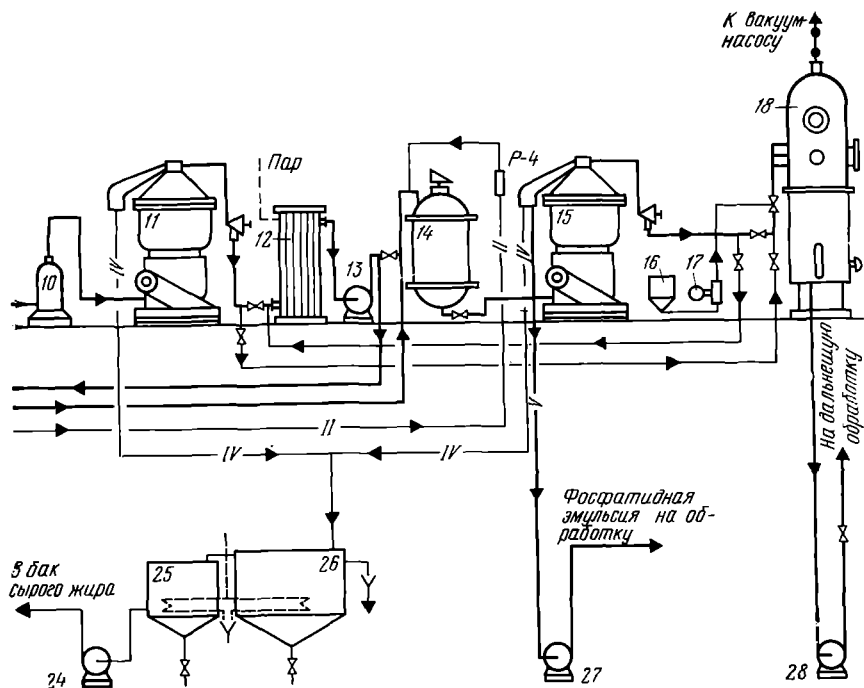
Рис. 13. Аппаратурно-технологическая схема щелочной рафинации жиров на

рушения негидратированных фосфатидов, щелочную нейтрализацию свободных жирных кислот, двукратную промывку водой для удаления остатков мыла, обработку лимонной кислотой для разложения следов мыла и сушку для удаления оставшейся в масле влаги.

Аппаратурно-технологическая схема щелочной рафинации жиров на линиях непрерывного действия с сепараторами приведена на рис. 13.

Рафинируемое масло, принятое в цех со сливной станции по массе, из промежуточных резервуаров насосом через фильтры Ф-1 подают в первый пластинчатый подогреватель 1. Здесь масло нагревается глухим паром до 85—95° С. Температура в подогревателе поддерживается на заданном уровне автоматическим регулятором РТ-1. Нагретое масло поступает в насос 2, который через регулятор потока РР-1 подает его в лопастный смеситель 5 для обработки фосфорной кислотой, поступающей из бачка 3 в заданном количестве посредством дозирующего насоса 4.

Из лопастного смесителя 5 реакционная смесь масла с фосфорной кислотой переходит в дисковый смеситель 6, где она обрабатывается при интенсивном перемешивании раствором едкого натра. Раствор щелочи нужной концентрации готовят в резервуаре 19,



линиях с сепараторами.

из которого насосом 20 через регулятор расхода *PP-2* и расходомер *P-1* его подают по трубопроводу *I* в тот же дисковый смеситель 6. Излишек раствора щелочи из регулятора расхода возвращается в насос 20.

Обработанное щелочью масло из дискового смесителя направляется в центробежный сепаратор 7, в котором образовавшийся soapсток отделяется от масла. Для снижения вязкости soapстока и облегчения его отделения от масла в сепаратор подают горячую умягченную воду. Необходимую для работы линии горячую воду централизованно готовят в резервуаре 22, из которого насосом 23 подают в трубопровод *II* общей разводящей сети. Отделяющийся в сепараторе 7 soapсток непрерывно стекает по трубопроводу *III* в шестеренный насос 21. Этот насос откачивает soapсток в сборный резервуар для обработки или отгрузки.

Нейтрализованное масло, освобожденное от основной массы soapстока, далее направляется на промывку. Перед этим его пропускают через второй пластинчатый подогреватель 8, в котором оно повторно нагревается до 85—90° С и затем насосом 9 подается в ножевой смеситель 10. Сюда же из резервуара 22 через расходомер *P-2* поступает по трубопроводу *II* горячая промывная вода. При интенсивном перемешивании горячая вода растворяет мыло, оставшееся в масле.

Следующей операцией является отделение промывной воды. Для этого смесь масла с водой из аппарата 10 поступает во второй разделяющий сепаратор 11. Мыльная вода, выходящая из него, по трубопроводу *IV* стекает в сборный резервуар-жироотделитель 26. При отстаивании масло, как более легкое, всплывает кверху и по переливной трубе переходит в сборный резервуар 25. Собранное масло насосом 24 возвращается в резервуар для сырого жира. В резервуар 25 стекают и другие жиродержащие воды из всей линии сепарационной рафинации. Из сепаратора 11 масло после первой промывки направляется на вторую промывку. Как и при первой промывке, оно предварительно подогревается в третьем подогревателе 12 до 85—90° С, затем насосом 13 подается в смеситель 14. Горячая вода поступает в смеситель из резервуара 22 через свой расходомер. В сепараторе 15 промывная вода отделяется от масла и стекает по трубопроводу *IV* в сборный резервуар-жироотделитель 26.

Заключительной операцией щелочной рафинации является сушка масла. Она осуществляется под вакуумом в аппарате 18, куда переходит из сепаратора 15. Необходимое для работы разрежение создается вакуум-насосом.

В тех случаях, когда перед сушкой масло обрабатывается лимонной кислотой, в работу включаются бачок 16 с подготовленным раствором лимонной кислоты и дозирующий насос 17, который непрерывно вводит раствор кислоты в поступающее на сушку масло. Высушенное масло насосом 28 непрерывно откачивается из сушильного аппарата и передается на обработку.

Перед остановкой сепарационной линии на ремонт и чистку, а также в других случаях, когда требуется вернуть масло на повторную рафинацию, его спускают в сборный резервуар 25.

Работа сепарационных линий протекает в автоматическом режиме, который устанавливается на центральном пульте управления. Все регуляторы потоков растворов щелочи и воды работают в зависимости от работы регулятора *РР-1* на линии подачи масла в систему. Количество вводимых реагентов регулируется при помощи дозирующих насосов 4 и 17.

Аппаратурно-технологическая схема обладает большой маневренностью и позволяет вести работу по различным вариантам в зависимости от качества перерабатываемого сырья.

В а р и а н т 1. Рафинация без обработки фосфорной кислотой осуществляется в тех случаях, когда в перерабатываемом масле отсутствуют фосфатиды. При этом нагретое в подогревателе 1 (см. рис. 13) масло насосом 2 подается по обводному трубопроводу, минуя лопастной смеситель 5, прямо в дисковый смеситель 6, в котором оно обрабатывается раствором щелочи. Дальнейшие операции промывки и сушки осуществляются так же, как описано выше.

В а р и а н т 2. Рафинация с предварительной гидратацией. Если на рафинацию поступает масло с большим содержанием фосфатидов, то его перед обработкой фосфорной кислотой бывает полезно подвергнуть гидратации.

Гидратацией называется операция обработки масла небольшим количеством воды. При этом содержащиеся в масле фосфатиды поглощают воду, набухают и выделяются из масла, образуя довольно объемистый осадок, который отделяется на сепараторах и затем утилизируется. Работу по этому варианту ведут в следующей последовательности. Нагретое в подогревателе 1 (см. рис. 13) масло насосом 2 по обводному трубопроводу направляют в лопастной смеситель 14, где к нему из линии II через расходомер *Р-4* добавляют расчетное количество воды. Далее гидратированное масло поступает в сепаратор 15. Отделившийся гидратационный осадок, или, как его называют, фосфатидная эмульсия, поступает в насос 27, который перекачивает его в приемный резервуар (на рис. 13 не показан). Гидратированное масло по возвратному трубопроводу поступает в лопастной смеситель 5 на обработку фосфорной кислотой или, минуя его, непосредственно в дисковый смеситель 6 для обработки раствором щелочи. Дальнейшие операции проводятся так же, как и при работе по обычной схеме, с той разницей, что промывка масла водой проводится только один раз и из сепаратора 11 масло направляется по обводной линии в вакуум-сушильный аппарат 18. В этом варианте обязательна обработка лимонной кислотой.

В а р и а н т 3. Щелочную рафинацию проводят с гидротропными добавками. В качестве гидротропной добавки при работе со слабыми растворами щелочи рекомендовано применять сернокислую соль натрия (сульфат натрия) или др. При работе по этому

варианту смесь раствора едкого натра с гидротропной добавкой готовят в резервуаре 19 (см. рис. 13). Дальнейшие операции щелочной рафинации и промывки проводят в такой же последовательности, как и в основной схеме.

В практике рафинационных цехов встречаются и другие варианты работы линий с сепараторами, однако при этом сохраняются основные условия, описание которых приводится ниже.

Технологические операции непрерывной щелочной рафинации

Нагревание. Рафинируемый жир перед обработкой фосфорной кислотой, раствором щелочи или перед промывкой нагревается в паровых пластинчатых нагревателях. Их поверхности нагрева сравнительно легко доступны для осмотра и чистки.

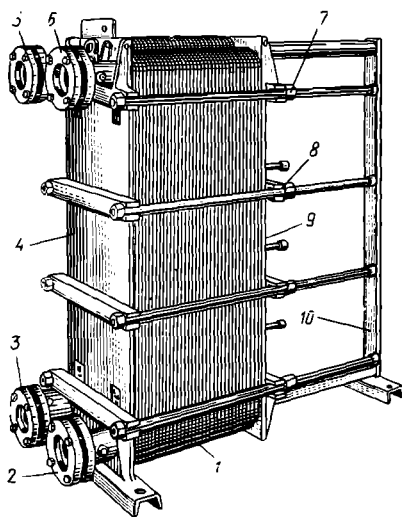


Рис. 14. Пластинчатый нагреватель.

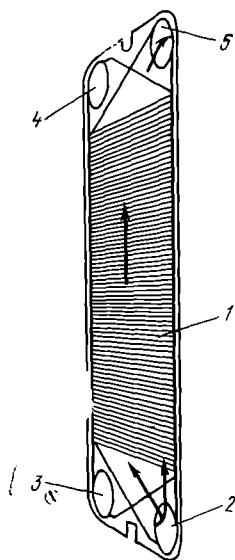


Рис. 15. Общий вид пластины нагревателя.

Пластинчатый нагреватель (рис. 14) состоит из отдельных стальных штампованных пластин 1 размером 1240×500 мм, монтируемых на раме 10. Пластины отличаются между собой расположением входных и выходных каналов. При сборке пластины чередуются и образуют ряд замкнутых камер, по одну сторону которых проходит нагреваемый жир, а по другую — греющий пар. Пластины прижимаются друг к другу при помощи двух утолщенных плит: конечной 4 и нажимной 9, стягиваемых болтами 8.

Нагреватель, расположенный в начале технологической линии, состоит из 62 пластин, образующих 63 камеры: 32 паровые и 31 масляную. Поверхность теплопередачи этого нагревателя

21,6 м² Два других нагревателя имеют по 16 пластин и поверхность теплопередачи по 5 м².

Чтобы пластинчатые нагреватели работали надежно, не давали течи и не парили, очень важна их правильная сборка. В местах соединения пластин друг с другом находится специальная профильная резиновая прокладка, которая должна располагаться точно в гнезде. Гайки 7 при уплотнении нагревателя следует подтягивать постепенно и равномерно на всех болтах. Жир поступает в нагреватель через патрубок нагревателя 2 и выходит через патрубок 6. Греющий пар давлением 0,2 МПа (2 кгс/см²) подводится через патрубок 5. Конденсат отводится через патрубок 3 в конденсационной горшок.

На рис. 15 показан общий вид пластины. Теплопередача осуществляется через гофрированную поверхность 1. Каналы 2 и 5 предназначены для входа и выхода жира, а каналы 4 и 3 — для поступления греющего пара и отвода образующегося конденсата.

Для предупреждения отложения накипи пластинчатые нагреватели для жиров периодически, но не реже одного раза в неделю, необходимо промывать водным раствором едкого натра концентрацией 0,7—1,5% при температуре 60—65°С. Перед промывкой из аппарата выпускают жир и специальным насосом прогоняют через него раствор едкой щелочи в течение примерно 30 мин. Затем в аппарат подают воду до тех пор, пока она не станет выходить из него совершенно прозрачной.

Обработка масла водой (гидратация). Эту операцию проводят для осаждения из масла содержащихся в нем фосфатидов. При этом в нагретое до 50—70°С масло добавляют при перемешивании 1—2% горячей умягченной воды или конденсата. В результате взаимодействия фосфатидов с водой большая часть их набухает и выделяется из масла, образуя хлопья, которые затем отделяются от основной массы на сепараторах в виде фосфатидной эмульсии. Смешивание масла с водой в линиях непрерывного действия с сепараторами производится в лопастных смесителях.

Лопастный смеситель (рис. 16) представляет собой вертикальный цилиндрический стальной аппарат со сварным корпусом 1, сферическим дном 17 и сферической крышкой 5, соединяющейся с корпусом при помощи фланцев 11. Смеситель снабжен вертикальной механической лопастной мешалкой 13. Частота вращения мешалки меняется при помощи двух трехступенчатых клиноременных шкивов 10, передающих движение от электродвигателя 12 на вал мешалки.

Для удлинения пути, на котором масло контактирует с водой, внутри аппарата расположено устройство, создающее каскадное движение. Устройство состоит из параллельно расположенных малых 3 и больших 4 дисков, на поверхности которых в шахматном порядке находятся круглые переточные отверстия. Лопастные мешалки прогоняют смесь последовательно через все диски.

При первоначальном включении смесителя в работу он заполняется маслом через патрубок 16, воздух в это время выпускается

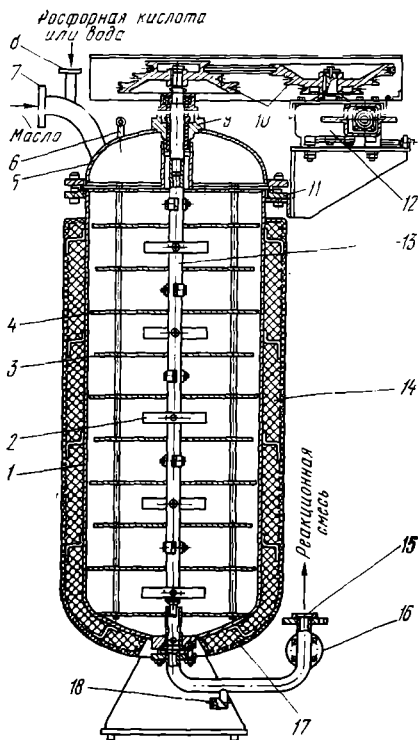


Рис. 16. Лопастный смеситель.

шевой или технической (I сорта) фосфорной (ортофосфорная) кислотой (H_3PO_4 , молекулярная масса ее 98). Товарная кислота представляет собой бесцветную прозрачную без взвешенных частиц жидкость плотностью при $20^\circ C$ $1530-1560 \text{ кг/м}^3$, содержащую 70—73% фосфорной кислоты.

Для большинства масел, прошедших предварительную гидратацию водой достаточна обработка 0,1—0,2% фосфорной кислоты (от массы масла). При повышении содержания фосфатидов ввод фосфорной кислоты несколько увеличивается. Однако это следует делать осторожно, ибо на нейтрализацию фосфорной кислоты приходится затрачивать едкую щелочь, что увеличивает расход продуктов на рафинацию масла в целом.

Фосфорная кислота без нагревания подается поршневым дозирующим насосом в масло, нагретое до $85-95^\circ C$. Тщательное перемешивание смеси производят либо в лопастном смесителе, либо в ножевых смесителях.

Ножевой смеситель с вертикальными лопастями показан на рис. 17

Смеситель состоит из горизонтального цилиндрического корпуса 1 со сферическим дном 4 и съемной крышкой 11. Внутри аппарата на горизонтальном валу 6 закреплены ромбовидные но-

через патрубок 6. При переводе линии на непрерывный режим работы масло поступает через патрубок 7 а фосфорная кислота — через патрубок 8. Реакционная смесь выводится из аппарата через патрубок 15. Полное опорожнение смесителя при его остановке производится через расположенный в нижней точке патрубок 18.

Вертикальный вал мешалки в месте вхождения в корпус аппарата имеет сальниковое уплотнение 9, обеспечивающее герметичность аппарата. Аппарат снабжен тепловой изоляцией 14, его обычно устанавливают на полу рабочего помещения.

Для завершения взаимодействия воды с фосфатидами требуется выдержка реакционной массы в смесителе в течение 15—25 мин.

Обработка масла фосфорной кислотой. Для разрушения пе

гидратирующихся водой фосфатидов масло обрабатывают пи-

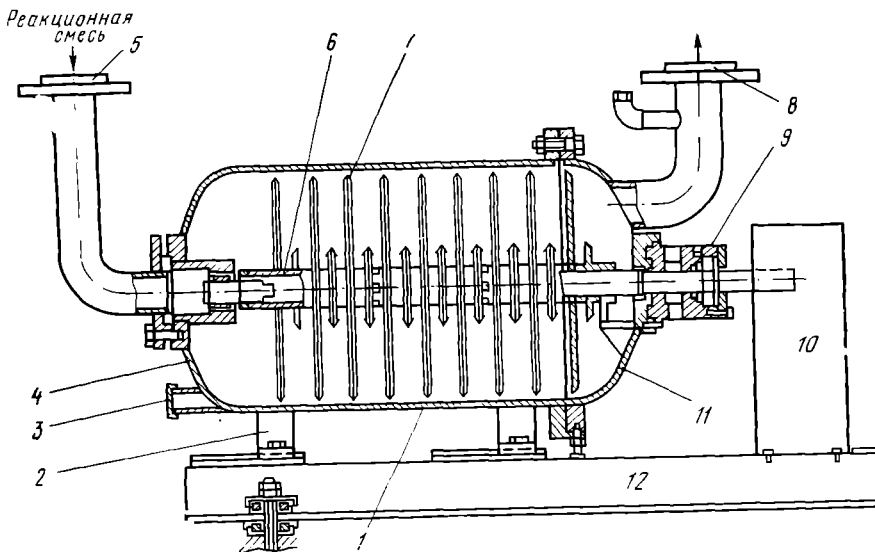


Рис. 17. Ножевой смеситель с вертикальными лопастями.

жи 7, длинная ось которых смещена одна относительно другой на 180°

Смесь масла с фосфорной кислотой поступает в аппарат через патрубок 5, прогоняется ножами через аппарат, тщательно перемешивается для завершения реакции и выходит через патрубок 8. Время пребывания масла в смесителе 15—30 с, производительность его до 12,5 т/ч, частота вращения вала смесителя $16,7 \text{ с}^{-1}$.

Вал приводится в движение от электродвигателя 10. Уплотнение вала при входе в корпус обеспечивается сальниковым устройством 9. Корпус смесителя крепится к раме 12 при помощи опор 2. Патрубок 3 служит для полного опорожнения смесителя.

Обработка раствором гидроксида натрия. Из лопастного смесителя реакционная смесь масла с фосфорной кислотой непрерывно переходит на участок собственно щелочной рафинации. Здесь происходит нейтрализация смеси раствором щелочи и формирование соапстока.

Важнейшим условием щелочной рафинации является правильный выбор концентрации раствора щелочи. ВНИИЖ рекомендует применять растворы щелочи определенной концентрации в зависимости от начального кислотного числа жира.

Для рафинации подсолнечного масла рекомендуются следующие концентрации раствора NaOH (табл. 9).

С повышением кислотного числа масла увеличивается концентрация раствора NaOH. Использование слабых растворов при рафинации масла с высокой кислотностью сопровождается получением большого количества соапстоков, содержащих много воды. Масла с повышенной начальной кислотностью обычно бывают

Начальное кислотное число к. ч. _н , мг КОН	Концентрация раствора NaOH, г/л ($K_{\text{раб}}$)	Избыток раствора NaOH сверх расчетного, %	$K_{\text{изб}}$
До 2	70—90	10—20	1,1—1,2
2—5	100—130	10—20	1,1—1,2
5—10	До 150	5—10	1,05—1,1
Выше 10	150—170	10—30	1,1—1,3

сильнее окрашены. В этом случае использование растворов щелочи более высокой концентрации оказывает лучшее осветляющее действие. Однако раствор щелочи высокой концентрации может вызвать высаливание соапстока. При поступлении смеси в сепаратор соапсток будет оседать на разделяющих тарелках, что нарушит нормальную работу. Для ослабления влияния этого явления в сепаратор добавляют горячую воду.

Количество раствора NaOH, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 т жира, рассчитывают по формуле

$$Ш'_p = (к.ч._н \cdot 713 K_{\text{изб}}) / K_p.$$

где $Ш'_p$ — расход раствора щелочи, л/т; $к.ч._н$ — кислотное число жира, мг КОН; 713 — коэффициент пропорциональности; $K_{\text{изб}}$ — коэффициент избытка щелочи; K_p — концентрация раствора щелочи, г/л.

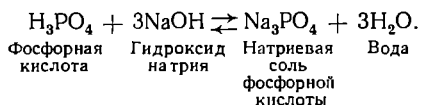
В процессе щелочной рафинации не вся вводимая щелочь расходуется на реакцию связывания жирных кислот. Часть ее омыляет нейтральный жир, реагирует с фосфатидами, небольшое количество ее уходит в соапсток. Для полноты удаления свободных жирных кислот в жир необходимо вводить несколько больше щелочи, чем предусмотрено расчетом. Избыток зависит от вида рафинируемого жира и крепости применяемых растворов. При рафинации светлых масел с относительно низкой кислотностью избыток щелочного раствора берут в количестве 10—20% от расчетного, т. е. коэффициент избытка ($K_{\text{изб}}$) составляет 1,1—1,2.

При поступлении на рафинацию темных низкокачественных жиров, когда кроме удаления свободных жирных кислот стремятся получить более светлый продукт, избыток щелочи повышают до 150 и даже 200%.

Назначать избыток щелочи при обработке той или иной партии жира нужно весьма осторожно. Превышение избытка сверх необходимого приводит к перерасходу самой щелочи, к увеличению отходов жира в соапсток и снижению выхода рафинированного продукта. Недостаток щелочи может сопровождаться повышенной остаточной кислотностью жира, в результате чего понижается его качество.

Если перед щелочной рафинацией масло обрабатывают фосфорной кислотой, то расход гидроксида натрия увеличивается.

При нейтрализации фосфорной кислоты едким натром имеет место следующая химическая реакция:



Расход раствора гидроксида натрия ($\text{Щ}'_p$) на нейтрализацию фосфорной кислоты находят по формуле

$$\text{Щ}''_p = (\Phi_k \cdot 3M_{\text{щ}} \cdot 1000) / (M_k K_p),$$

где Φ_k — расход фосфорной кислоты на обработку масла, кг/т; $M_{\text{щ}}$ — молекулярная масса NaOH ($M_{\text{щ}}=40$); M_k — молекулярная масса фосфорной кислоты ($M_k=98$); K_p — концентрация раствора щелочи, применяемого при рафинации масла, г/л.

Пример. Определить расход раствора NaOH на нейтрализацию 1 т гидратированного подсолнечного масла I сорта. Начальное кислотное число масла $K_{\text{к.ч.}}=2,25$ мг KOH. Концентрация раствора щелочи $K_p=110$ г/л, избыток щелочи $K_{\text{изб}}=1,15$. Перед щелочной рафинацией в масло введено 1,5 кг фосфорной кислоты. Расход раствора щелочи составляет

на нейтрализацию свободных жирных кислот

$$\text{Щ}'_p = (2,25 \cdot 713 \cdot 1,15) / 110 = 16,8 \text{ л/т,}$$

на связывание фосфорной кислоты

$$\text{Щ}''_p = (1,5 \cdot 3,40 \cdot 1000) / (98 \cdot 110) = 16,7 \text{ л/т,}$$

суммарный расход раствора щелочи

$$\text{Щ}_p = \text{Щ}'_p + \text{Щ}''_p = 16,8 + 16,7 = 33,5 \text{ л/т.}$$

Смешивание жира с раствором щелочи, если щелочная рафинация идет без предварительной обработки фосфорной кислотой, проводят обычно в дисковом смесителе, который обеспечивает тонкое измельчение обрабатываемого жира. Благодаря этому увеличивается поверхность его контакта с раствором щелочи, получается быстрая и достаточно полная нейтрализация жирных кислот. Применяют для этой цели также и ножевые смесители.

Дисковый смеситель (рис. 18) состоит из литого корпуса 6, закрытого крышкой 7. В рабочей камере 9, представляющей собой кольцевую выточку в корпусе и крышке, вращается рабочий диск 8 диаметром 200 мм. Рафинируемый жир поступает в корпус смесителя под давлением через патрубок 11, а раствор щелочи — через патрубок 12. Обе жидкости проходят в рабочую камеру 9 вместимостью 2 л, захватываются быстро вращающимся диском 8, который их тщательно смешивает между собой и выбрасывает из смесителя через патрубок 10.

Диск насажен на горизонтальный вал 1, на другом конце которого находится четырехступенчатый клиноременный шкив 2. Другой такой же четырехступенчатый шкив 3 насажен на вал электродвигателя 4. Благодаря такой системе передачи движения рабочий диск имеет переменную частоту вращения. Электродвига-

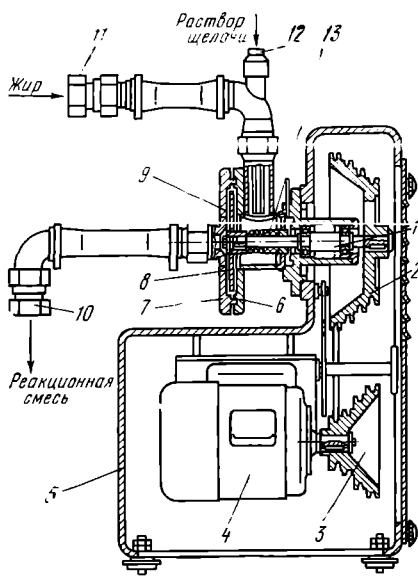


Рис. 18. Дисковый смеситель.

а также разделение жидкостей с разной плотностью. Для отделения от масла соапстока и промывной воды, а при гидратации для отделения фосфатидной эмульсии применяется центробежный сепаратор.

Принцип работы центробежного сепаратора основан на известном физическом законе, согласно которому при вращении барабана на массу находящихся в нем веществ действует сила инерции, пропорциональная плотности массы в данной точке.

Эта сила направлена по радиусу от центральной оси сепаратора к его стенкам. Так как плотность частиц соапстока выше плотности частиц масла, то соапсток вытесняет масло из наиболее отдаленной от оси зоны, т. е. вытесняет масло у стенок сепаратора. В результате в сепараторе создается два потока: поток масла, который движется ближе к оси барабана, и поток соапстока, который движется вдоль стенок аппарата. Каждая из разделяемых фракций отводится через свой канал.

Схема работы разделяющего барабана сепаратора, работающего под давлением, показана на рис. 19.

Жи́р с находящимися в нем хлопьями соапстока поступает по трубе 1 в чашу вращающегося барабана 5, внутренняя полость которого разделена коническими тарелками 3 на ряд камер.

Под влиянием центробежной силы более тяжелые частицы соапстока отбрасываются к его периферии, образуя слой 4, который по мере накопления поднимается кверху и непрерывно выходит из сепаратора через канал 9. Для облегчения вывода осадка из барабана сепаратора в шламовое пространство через канал 2

тель со всей системой передач заключен в общий кожух 5.

Для предупреждения просачивания жидкости сквозь неплотности смеситель имеет сальниковое устройство 13, за которым во время работы необходимо внимательно следить, подтягивая осторожно соответствующие болты. Если при этом течь не уменьшается, необходимо остановить смеситель и заменить набивку. Производительность дискового смесителя до 12,5 т/ч. За дисковым смесителем в линии установлен сепаратор, в котором происходит отделение от масла образовавшегося соапстока.

Сепарирование жи́ра. Это процесс разделения нерастворимых друг в друге веществ. Сюда относятся отделение твердых веществ, взвешенных в жидкости,

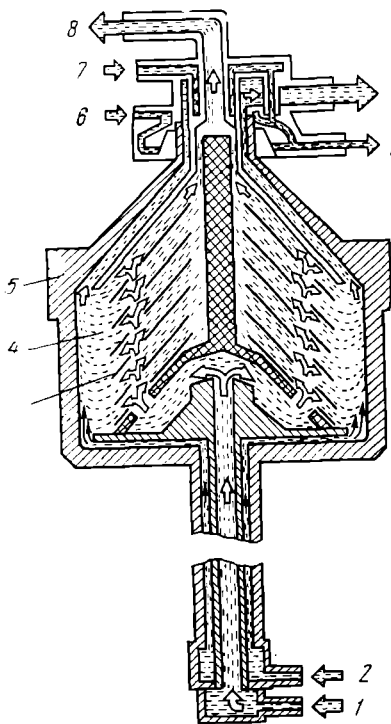


Рис. 19. Схема потоков в герметическом сепараторе с периодической выгрузкой шлама.

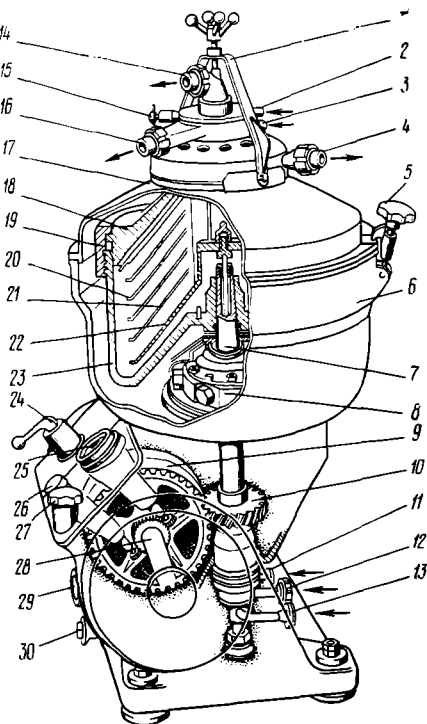


Рис. 20. Сепаратор (в разрезе).

добавляют горячую воду. Жир, представляющий собой более легкую фракцию, под давлением вновь поступающего продукта продвигается ближе к осевой части сепаратора и покидает его через свой канал 8. Каналы 6, 7 и 10 служат для подачи и отвода охлаждающей воды. Отделение от масла находящейся в нем промывной воды происходит аналогичным путем, и применяемые в линии сепараторы взаимозаменяемы.

Сепарирование жира с периодической выгрузкой шлама производят в сепараторах, работающих под давлением, производительностью до 7,5 т/ч. Устройство одного из типов таких сепараторов, применяемых в линиях для непрерывной щелочной рафинации жиров и масел приведено на рис. 20.

Сепаратор состоит из литого корпуса 6, устанавливаемого на полу цеха. В нижней части корпуса находится картер 9, в котором помещен винтовой редуктор 10, передающий вращение от горизонтального вала 28 вертикальному пустотелому валу 7 от индивидуального электродвигателя. Вал вращается в подшипнике 8. Картер заполнен специальным маслом, уровень которого контро-

лируется по масломерному стеклу 29. Масло в картер заливается через патрубок 27 и сливается через пробку 30.

На верхнюю часть вращающегося вертикального вала 7 надет рабочий барабан, который имеет чашу 23. Внутри чаши на тарелкодержатель 22 в определенном порядке укладывается пакет из 105—110 разделяющих тарелок 20, имеющих форму усеченного конуса. На боковой поверхности разделяющих тарелок находятся круглые отверстия 21. В верхней части тарелки имеют диаметр 160 мм, в нижней — 475 мм. При сборке зазор между тарелками составляет 1,15 мм. После укладки тарелок барабан закрывают колпаком 18, который стягивается с чашей затяжной гайкой 19. Собранный рабочий барабан закрывается защитным кожухом 17, который притягивается к станине накидными фасонными болтами 5.

Бугель 1 служит для скрепления узла отвода разделяющихся жидкостей с корпусом сепаратора. Герметичность системы обеспечивается резиновыми кольцами в узлах впуска и выпуска жидкости и уплотнительными графитовыми кольцами с прилегающими к ним гайками. Для смачивания и охлаждения графитовых колец в верхнюю крышку сепаратора подается вода. Через патрубок 2 подается вода для промывки и охлаждения внутренних и средних уплотняющих колец, а через патрубок 3 — для охлаждения колец внешней системы. Через патрубок 4 отводится охлаждающая вода.

Смесь жира с находящимися в нем взвешенными веществами (соапстоком, водой) поступает под давлением до 0,4 МПа в сепаратор через патрубок 13. Затем смесь через полый вал огибает тарелкодержатель и устремляется в узкие камеры, образующиеся между тарелками 20. Разделяясь под действием центробежной силы, легкая фракция масла движется ближе к оси барабана и выходит из сепаратора через патрубок 14. Тяжелая фракция, собираясь на внутренней стенке чаши 23, движется по другую сторону разделительной тарелки и выходит из сепаратора через свой патрубок 16. Для разбавления образующегося соапстока, что облегчает выведение его из сепаратора, через патрубок 12 подается некоторое количество горячей воды. Эта же вода служит для смазки нижнего узла уплотнения. Рядом с этим патрубком находится патрубок 11, через который в сепаратор может быть подан раствор щелочи. В этом случае смешивание масла со щелочью происходит в самом барабане сепаратора.

Кроме охлаждения и смачивания колец вода, подаваемая через патрубок 2, служит для смывания жира, который в процессе работы может проникнуть через уплотнения.

Для того чтобы предупредить возможность смешивания жира с водой в пустотелом валу сепаратора, в его нижней части устанавливается специальная гайка с соответствующими каналами.

Производительность сепаратора и давление, которое в нем создается, регулируются при помощи вентиля 15. Давление жидкости контролируется манометром, а производительность — ротаметром, который устанавливается на выходном патрубке.

Сепаратор имеет тормозное устройство 24 и стопорный болт для фиксации положения барабана. Частота вращения контролируется тахометром 25 и счетчиком 26.

Разделение фракций в сепараторе происходит тем полнее и легче, чем выше разность их плотностей, а также чем меньше вязкость сепарируемой массы. Как известно, нагревание снижает вязкость среды, в связи с этим подаваемая в сепараторы масса подогревается до 90—95° С.

Ровные и круглые частицы соапстока и воды отделяются от жира легче, чем неровные и продолговатые. Однако отделяемые частицы не должны быть слишком малы, чтобы не затруднить процесс сепарирования.

Условная граница между тяжелой и легкой фракциями в барабане сепаратора находится на линии отверстий 21. Увеличение противодействия на патрубке, отводящем легкую фракцию, влечет за собой смещение границы разделения фракций в сторону окружности барабана. Однако если противодействие будет слишком высоким, то работа сепаратора нарушается и сепарирование не происходит.

Для восстановления нормальной работы сепаратора необходимо сократить подачу масла, уменьшить выход тяжелой фракции, увеличив противодействие на регулирующем вентиле 15, и несколько увеличить подачу промывной жидкости.

Сборка барабана имеет важное значение для нормальной работы и для обеспечения безопасных условий эксплуатации. Сборку производят по специальной инструкции, вывешиваемой у рабочего места.

Перед включением сепаратора в работу все его части, а также входной и выходной патрубки должны быть тщательно очищены от налипшего осадка. Для очистки запрещено пользоваться металлическим инструментом, который может вызвать повреждение поверхности деталей.

После сборки сепаратора проверяют надежность крепления колпака барабана и плотность соединения подводящих и отводящих трубопроводов. Игольчатый вентиль, регулирующий давление в сепараторе, открывают полностью. Затем устанавливают наличие смазочного масла в картере. Уровень его должен быть несколько выше середины на маслоуказательном стекле. Открывают вентиль на линии, подающей охлаждающую воду, отпускают тормоз, включают электродвигатель и проверяют на холостом ходу вращение ротора сепаратора, подавая в него по жировой линии горячую воду для прогревания барабана и смачивания уплотнительных узлов.

Убедившись в отсутствии вибрации и постороннего шума, а также в плотности коммуникаций, переводят постепенно сепаратор на рабочий режим. При этом прекращают подачу горячей воды и включают подачу жира. Когда в смотровом стекле выходного патрубка появится сепарируемый жир, регулируют давление, которое должно быть создано в барабане сепаратора.

Сепарирование жира с автоматической выгрузкой шлама производят на высокопроизводительных сепараторах (до 300 т/сут), входящих в состав линий щелочной рафинации. Выгрузка шлама осуществляется непрерывно по заданной программе. Схема устройства барабана сепаратора с автоматической выгрузкой осадка и схема потоков показаны на рис. 21.

Как и в сепараторе с периодической выгрузкой шлама, жир поступает в межтарельчатое пространство 13, где под действием центробежной силы разделяется на легкую и тяжелую фракции, которые выводятся из сепаратора через каналы 10 и 11.

Чаша барабана этого сепаратора состоит из двух частей: верхней 8 неподвижной и нижней 4, образующей ее дно, подвижной. Подвижная часть чаши прижимается к неподвижной при помощи буферной жидкости (умягченной водой) под небольшим давлением, а также пружинами 15. Резиновое кольцо 14 обеспечивает необходимую плотность барабана при работе. Когда в шламовом пространстве чаши скапливается осадок, в канал 5 через патрубок 16 подается насосом вода под давлением 0,1—0,2 МПа. Давлением воды пружины 15 отжимаются, в результате чего нижняя подвижная часть чаши отходит вниз и открывает прорези 7. В этот момент под действием центробежной силы из чаши через эти прорези выводится шлам, который размывается горячей водой, поступающей в патрубок 1. Через определенные промежутки времени, которые устанавливаются программой, подача воды через патрубок 16 прекращается. В этот момент нижняя часть чаши поджимается пружинами 15, поднимается кверху и закрывает прорези 7. Освобожденная от осадка чаша сепаратора продолжает работать в заданном режиме.

Через канал 2 в сепаратор подается сепарируемое масло, а через канал 3 в необходимых случаях — раствор щелочи или вода. Каналы 9 и 12 служат для подачи и отвода охлаждающей воды к внутренним и средним уплотняющим кольцам, и канал 6 — для отвода буферной жидкости.

Конструкция чаши сепаратора позволяет вести разгрузку барабана по разным вариантам, в том числе с частичной и полной выгрузкой осадка.

Частичная выгрузка осуществляется через определенные промежутки времени по заданной программе. При этом варианте подача жира в сепаратор не приостанавливается. К моменту опускания нижней части барабана и открытия прорезей для выброса шламового осадка в чашу подается промывочная вода под давлением 0,6 МПа. Вода размывает и разбавляет шлам, разбавленный осадок выбрасывается из барабана, а шламовое пространство повторно промывается водой. Длительность цикла каждой из этих операций может изменяться в зависимости от чистоты обрабатываемого жира и задается программой.

Режим работы сепаратора после частичной выгрузки восстанавливается через 1—2 мин. Интервалы между частичной выгрузкой осадка зависят от чистоты обрабатываемого масла. Обычно

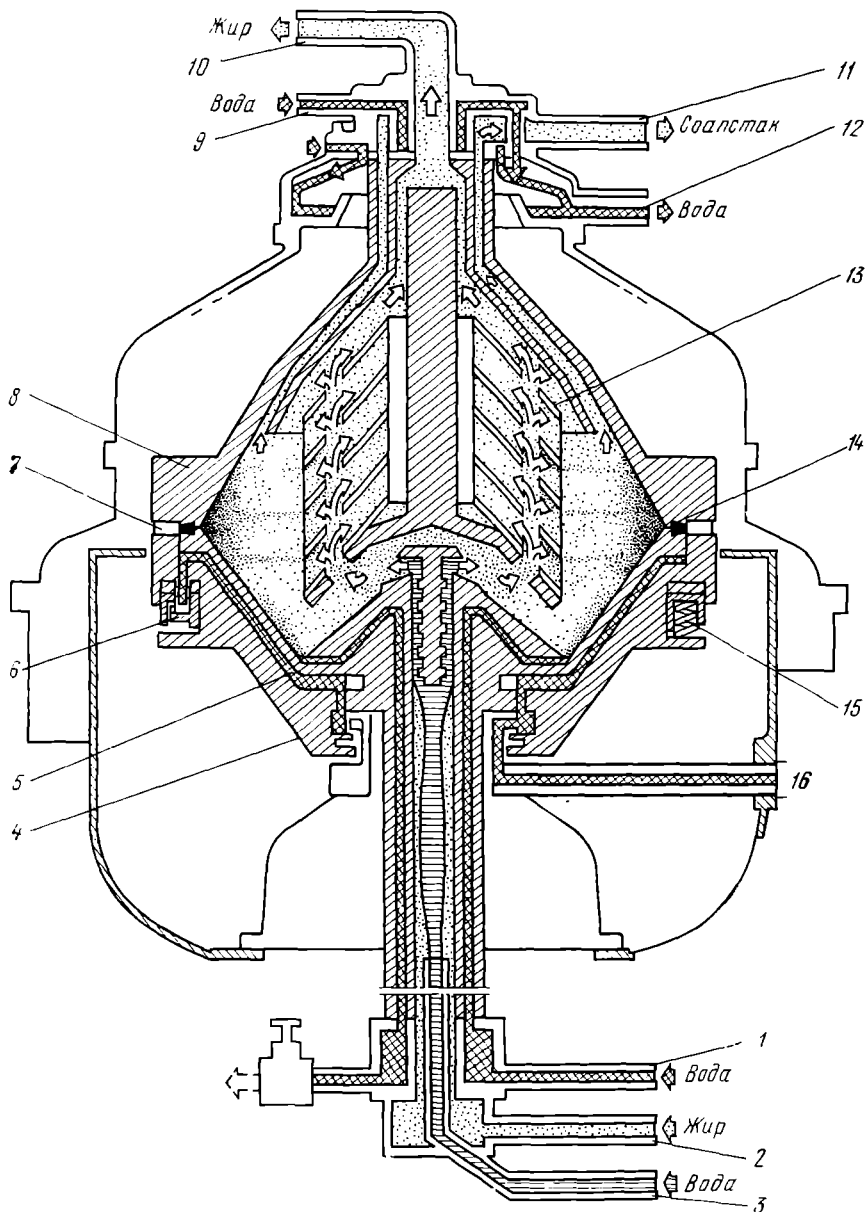


Рис. 21. Схема потоков в саморазгружающемся сепараторе.

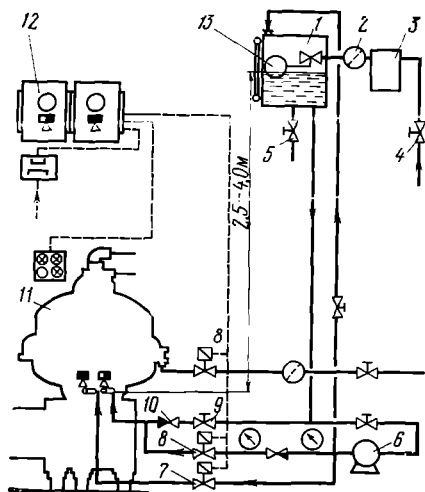


Рис. 22. Схема автоматического управления работой саморазгружающегося сепаратора.

ления работой барабана сепаратора показана на рис. 22.

В напорном бачке 1, расположенном на высоте 2,5—4 м над входным патрубком сепаратора 11, находится умягченная вода, поступающая из линии через клапан 4, фильтр 3 и водомер 2. Уровень воды в бачке регулируется поплавковым клапаном 13. Полное опорожнение бачка производится через вентиль 5.

Из напорного бачка вода, пройдя шаровой клапан 9 и обратный клапан 10, поступает во входной патрубок сепаратора 11. Через определенные интервалы по команде с программного устройства 12 открывается автоматический клапан 7. В этот момент вода, подаваемая насосом 6 под давлением, поступает в патрубок, по которому подается вода для размывки шлама, и начинается выгрузка его из чаши сепаратора. По окончании этого цикла клапан 7 закрывается, и сепаратор продолжает работать без выгрузки шлама.

При полной выгрузке шлама режим с автоматического переходит на полуавтоматический. Нажимом на кнопку клапана 8 подают воду из насоса 6 в чашу сепаратора под давлением 0,5—0,6 МПа. Эта вода хорошо промывает межтарелочное пространство и всю чашу. В это время через открытые прорези вымываемый шлам отводится из сепаратора.

Сепараторы работают, как правило, под давлением. Давление смеси рафинируемого жира с соапстоком или промывной водой на входе в сепаратор составляет 0,3—0,4 МПа. Давление жира на выходе из сепаратора зависит от концентрации применяемой щелочи. Давление регулируют при помощи игольчатого вентиля 15 (см рис. 20) и поддерживают в определенных пределах. Так, при

она производится не чаще чем через 1 ч. Нужно при этом иметь в виду, что в период выгрузки шлама увеличиваются отходы нейтрального жира в соапсток.

Полная выгрузка производится, как правило, перед остановкой линии или при переходе с одного вида сырья на другой. При этом варианте подачу жира прекращают. Внутри барабана подается вода под давлением 0,6 МПа, которая полностью вымывает осадок из шламового пространства и промывает межтарелочное пространство. Иногда применяется комбинированная выгрузка, представляющая собой комбинацию из частичной и полной выгрузки.

Схема автоматического устройства для программного управ-

концентрации раствора щелочи 70—90 г/л давление на выходе из сепаратора составляет 0,18—0,2 МПа, при концентрации до 130 г/л — 0,2—0,22 и при 150 г/л — 0,22—0,24 МПа.

На выходе из сепараторов для отделения промывной воды давление поддерживается на уровне 0,18—0,22 МПа.

Давление в сепараторе существенно влияет на состав соапстока и содержание в нем нейтрального жира. При снижении давления содержание нейтрального жира в соапстоке уменьшается, но увеличивается содержание мыла в нейтрализованном жире. Наоборот, с повышением давления в сепараторе увеличивается содержание нейтрального жира в соапстоке, но уменьшается остаток мыла в рафинированном жире. Аппаратчик, наблюдая за процессом, должен отрегулировать давление при помощи игольчатого вентиля так, чтобы обеспечить оптимальные условия работы. При таких условиях в жире остается минимальное количество мыла, а содержание нейтрального жира в соапстоке не превышает 20—25%, а часто и меньше.

Для облегчения вывода соапстока из сепаратора в него непрерывно подают горячую воду, доводя общее содержание жира, связанного в виде мыла и нейтрального, до 15—20%. Если это соотношение не получилось или если выходящий из сепаратора соапсток содержит в своей массе менее 15% общего жира, то процесс отлажен неправильно. Линию необходимо заново отрегулировать.

При правильно отлаженном процессе щелочной рафинации в массе жира, поступающего из смесителя в сепаратор, должны быть видны агрегированные частички мыла. Жир, вытекающий из сепаратора, должен быть прозрачным, немутным, кислотное число его не должно превышать 0,2 мг КОН, а содержание мыла в нем — не более 0,05—0,1%. Если в массе жира частички агрегированного мыла не видны, то уменьшают частоту вращения лопастей дискового смесителя и несколько поднимают температуру жира и раствора щелочи. В некоторых случаях приходится одновременно немного повышать избыток щелочи.

В процессе работы сепаратора, в котором отделяется соапсток, особенно важное значение имеет удаление из полости барабана оседающего на его внутренних стенках осадка твердых примесей. По мере увеличения этого осадка повышается содержание нейтрального жира в соапстоке и соответственно увеличиваются отходы на данном этапе производства. Поэтому периодически, но не реже одного раза в двое суток, сепараторы останавливают, вынимают из них электротельфером барабаны и тщательно очищают внутренние стенки и тарелки от налипшего осадка.

Промывка масла. Для удаления из масла оставшегося в нем после отделения соапстока мыла его промывают горячей умягченной водой. Количество воды для первой промывки составляет обычно 10% от массы рафинируемого масла, а для второй промывки — 5—10%. С повышением температуры воды улучшается растворение в ней мыла, поэтому температура как масла, так и воды поддерживается на уровне 85—95° С.

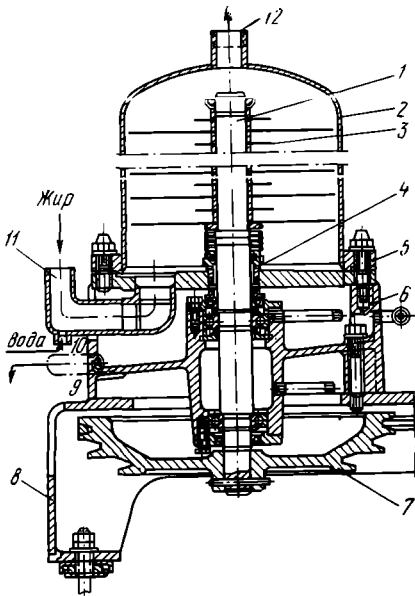


Рис. 23. Ножевой смеситель с горизонтальными ножами.

Воду тщательно перемешивают с маслом в ножевом смесителе непрерывного действия, который по принципу действия не отличается от ножевого смесителя с вертикальными лопастями.

Смеситель с горизонтальными ножами представляет собой герметичный вертикальный сосуд вместимостью 30 л (рис. 23). Смеситель состоит из штампованного цилиндрического с выпуклой крышкой колпака 2, плотно соединяющегося с корпусом 6 при помощи фланцев 5. Внутри смесителя на вертикальном валу 1 расположено 20 перемешивающих ромбовидных ножей 3, установленных друг к другу под углом 90°. Подогретый рафинируемый жир под давлением поступает через патрубок 11, а промывная вода — через патрубок 10. В корпусе жир тщательно смешивается с водой.

В это время мыло из жира переходит в водный раствор. Смесь жира с водой выходит из смесителя через патрубок 12 и направляется в разделяющий сепаратор.

Вертикальный вал, на который насажены перемешивающие ножи, получает вращение от электродвигателя через трехступенчатые шкивы 7. В период остановки жидкость спускается из смесителя через патрубок 9. Во время эксплуатации необходимо следить за герметичностью сальникового уплотнения 4, предупреждающего утечку жира из смесителя. Смеситель монтируется на общей раме 8.

Из ножевого смесителя масло с находящейся в нем водой направляется в разделяющий сепаратор, в котором промывная вода с растворенным в ней мылом отделяется от масла. Устройство, принцип работы и условия обслуживания этого сепаратора мало отличаются от сепаратора для отделения соапстока.

Вторая промывка проводится так же, как и первая.

Если режим щелочной рафинации выдерживается правильно, то остаток мыла составляет (в %)

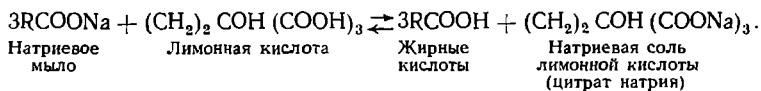
	В масле	В промывной воде
До промывки	0,05—0,1	—
После первой промывки	0,005—0,01	0,5—1
После второй промывки	следы	0,05—0,1

Кроме мыла в промывной воде на выходе из сепаратора содержится примерно до 1% жира.

Содержание мыла во второй промывной воде сравнительно невелико. Основываясь на этом, на некоторых заводах двукратную промывку масла проводят во встречном потоке жира и воды. При этом промывная вода, выходящая из второго сепаратора, собирается в промежуточный сборник и направляется на первую промывку. Благодаря этому примерно в 1,5 раза сокращается количество промывных вод, сбрасываемых в канализацию.

Обработка масла лимонной кислотой. Для улучшения качества рафинированного масла очень важно полностью удалить из него даже следы мыла, остающиеся после щелочной рафинации. В основном это обеспечивается хорошей двукратной промывкой жира мягкой водой.

Для удаления оставшихся следов мыла, особенно в схемах с однократной промывкой, жир обрабатывают лимонной кислотой. При этом протекает следующая реакция:



Высвобождаемые в результате обменной реакции жирные кислоты растворяются в жире, а цитрат натрия не растворяется и остается в виде взвеси, которая отделяется при фильтрации.

Положительное действие лимонной кислоты заключается еще в том, что она связывает находящиеся в жире следы металлов, в том числе железа. В результате повышается стойкость жира при хранении, и он лучше гидрируется.

Теоретически одна молекула лимонной кислоты, содержащая три карбоксильные группы ($-\text{COOH}$), должна разлагать три молекулы натриевого мыла. Но в связи со свойствами этой кислоты во взаимодействии с мылом вступает лишь примерно половина карбоксильных групп. Поэтому для полного разложения натриевого мыла требуется обычно двойное количество лимонной кислоты.

Количество вводимой лимонной кислоты зависит от остаточного содержания мыла в жире. Практически на каждую 0,001% мыла, оставшегося в 1 т жира, добавляют 4,2 г лимонной кислоты. Лимонную кислоту вводят после промывки в виде водного раствора концентрацией 5%. Раствор готовят заранее и подают его равномерно и непрерывно насосом-дозатором во всю массу жира.

Высушивание масла. Вода, остающаяся в жире после промывки, испаряется при данной температуре тем интенсивнее, чем меньше остаточное давление в аппарате и чем больше поверхность испарения. С учетом этого в линиях непрерывного действия сушку жиров, как правило, производят в вакуум-сушильных аппаратах, а для увеличения поверхности испарения жир при поступлении в сушильный аппарат разбивается на мелкие капельки, которые образуют большую поверхность.

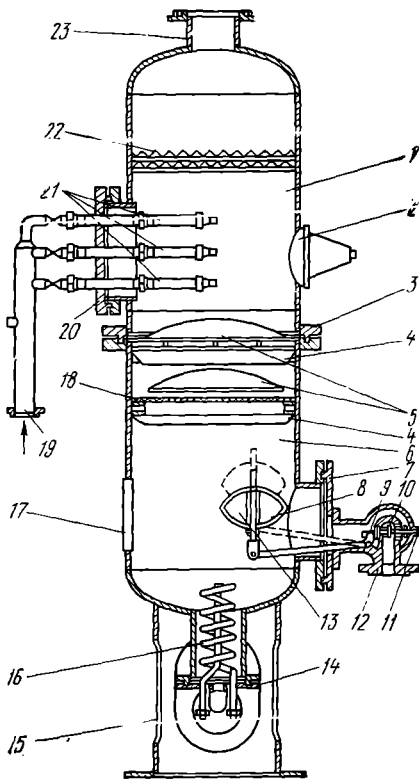


Рис. 24. Вакуум-сушильный аппарат интенсивного действия.

за работой аппарата служит смотровой фонарь 2, подсвечиваемый электрической лампой. В нижней части аппарата расположено мерное стекло 17.

Высушенные капли жира падают на две выпуклые контактные тарелки 5, на поверхности которых дополнительно подсушиваются. Затем через переточные воронки 4 и сетчатую перегородку 18 жир переливается в нижнюю царгу аппарата, где и накапливается. Готовый жир непрерывно откачивается из аппарата через патрубок 14, в котором помещен паровой змеевик 16. Нагревание через змеевик предупреждает застывание высокоплавких жиров, проходящих через аппарат.

Производительность насоса, откачивающего высушенный жир из аппарата, несколько выше производительности вакуум-сушильного аппарата. Поэтому часть откачиваемого жира возвращается в аппарат на циркуляцию через патрубок 12, что обеспечивает постоянный уровень высушиваемого жира в аппарате. Он поддерживается при помощи поплавкового регулятора 8, который закрепляется на фланце 7. Когда уровень жира в нижней царге 6

Вакуум-сушильный аппарат интенсивного действия показан на рис. 24. Стальной цилиндрический со сферическим дном крышкой аппарат состоит из двух царг: верхней 1 и нижней 6, соединяющихся между собой фланцами 3. Верхняя царга имеет патрубок 20, через который пропущены три распылительные форсунки 21. Жир, подаваемый в аппарат по трубе 19, поступает в форсунки и выходит из них через обращенные вверх щели, образуя очень мелкие капли. Благодаря большой поверхности, образуемой каплями, сушка заканчивается в течение нескольких секунд.

Над форсунками размещен каплеотбойник 22, представляющий собой два ряда металлических уголков, уложенных на ребро. Его назначение — задерживать капельки жира, которые может увлечь за собой поднимающийся кверху поток испаряющейся воды. Образующийся пар отводится через патрубок 23, расположенный в верхней части аппарата. Для наблюдения

повышается, поплавок 13, поднимаясь, тянет за собой рычаг 9. В свою очередь рычаг при помощи кулачкового механизма 10 и золотника 11 перекрывает входное отверстие для жира в патрубок 12. В этот момент уменьшается возврат жира в вакуум-сушильный аппарат.

Аппарат монтируют на полу при помощи опоры 15. Поверхность аппарата для уменьшения тепловых потерь покрывается изоляцией.

Обслуживание линий щелочной рафинации с сепараторами.

Перед пуском линии устанавливают по расходомеру ее производительность в зависимости от качества перерабатываемого сырья, определяют в соответствии с кислотным числом концентрацию и рассчитывают количество раствора щелочи.

Изменение подачи жира и реагентов производят по показаниям контрольно-измерительных приборов, меняя ход поршня и число ходов дозирующих поршневых насосов, перекрывая частично краны или вентили на подающих линиях. Наилучшие условия для работы создаются при автоматическом регулировании подачи всех компонентов по заданной программе. Производительность подающего насоса в период пуска должна быть в пределах 40—45% от расчетной.

После включения линии в работу, обычно вначале, получаемый жир выходит нестандартным. Его принимают в отдельный промежуточный резервуар, из которого возвращают на повторную обработку. Через 15—20 мин после пуска линии отбирают обра-

Т а б л и ц а 10

Неполадки	Причины	Способы устранения
Высокое кислотное число рафинированного масла (выше 0,2 мг КОН)	Недостаточное количество подаваемого раствора щелочи; плохое перемешивание в дисковом смесителе	Проверить количество и крепость раствора щелочи. Проверить работу насоса, подающего раствор щелочи. Проверить и отрегулировать работу дискового смесителя
Большое количество жиров в soapстоке	На нейтрализацию подается большее, чем требуется по расчету, количество раствора щелочи	Проверить и отрегулировать работу щелочного расходомера
Большое содержание нейтрального жира в soapстоке	Эмульгирование жира из-за высокого содержания фосфатидов в исходном масле	Увеличить подачу фосфорной кислоты. Провести предварительную гидратацию масла водой и отделить фосфатидную эмульсию. (перейти на работу по варианту щелочной рафинации с предварительной гидратацией)
Низкая концентрация soapстока на выходе из сепаратора	Слишком слабый раствор применяемой щелочи. Много горячей воды подается в сепаратор для разбавления soapстока	Проверить и отрегулировать крепость раствора щелочи. Отрегулировать подачу горячей воды
Плохое отделение soapстока в сепараторе	В барабане сепаратора скопился большой осадок	Остановить сепаратор, разобрать и очистить барабан

Неполадки	Причины	Способы устранения
Снижение давления на выходе жира из сепаратора	Недостаточная подача жиров на установку. Нарушение гидравлического затвора	Проверить по расходомеру подачу жира и отрегулировать ее в соответствии с расчетной производительностью. Для восстановления гидравлического затвора закрыть игольчатый вентиль и подавать воду в жировую линию на входе в сепаратор, пока она не покажется из soapstочногo патрубкa. Затем закрыть подачу воды в жировую линию и постепенно открывать игольчатый вентиль, повышать противодействие до заданного
Большой остаток мыла в масле за сепаратором для отделения soapстока (выше 0,1%)	Неправильно отрегулировано давление на выходе из сепаратора. Низкая температура реакционной массы, поступающей в сепаратор	Повысить давление на выходе жира из сепаратора. Отрегулировать температуру жира на выходе из подогревателя и температуру раствора щелочи
Эмульгирование масла с водой на выходе из сепаратора для отделения soapстока	Скопление на стенках барабана сепаратора большого осадка soapстока	Остановить процесс, не разбирая сепаратора, промыть барабан горячей водой, которая растворяет осадок. Промынную воду спустить в резервуар для мыльной воды. Затем снова включить в работу линию
Образование эмульсии масла с водой в ножевом смесителе	Слишком энергичное перемешивание	Уменьшить число ножей в смесителе, заменив их втулками
Большой остаток мыла в промытом масле	Недостаточное количество или низкая температура промывной воды	Проверить количество подаваемой воды. Повысить температуру воды до 90—95°С
Большой остаток влаги в высушенном масле (выше 0,1%)	Низкая температура масла, поступающего в вакуум-сушильный аппарат. Недостаточное разрежение в аппарате. Засорились форсунки в вакуум-сушильном аппарате	Отрегулировать температуру и разрежение в вакуум-сушильном аппарате. Прочистить форсунки
Снижение разрежения в сушильном аппарате	Нарушение работы вакуум-насоса. Недостаточная плотность аппарата	Проверить и отрегулировать работу вакуум-насоса. Подтянуть болты на люках сушильного аппарата
Вибрация барабана сепаратора	Неравномерное отложение большого осадка на стенках барабана. Нарушилась балансировка барабана	Остановить и очистить барабан сепаратора от осадка. Проверить и отрегулировать балансировку барабана сепаратора
Масло при прохождении через подогреватель не достигает установленной температуры (85—95°С)	Низкое давление пара в питающем паропроводе. Отложение накипи на стенках пластин	Проверить и отрегулировать давление пара. Провести ревизию конденсационного горшка. Остановить линию и промыть подогреватель слабым раствором каустической соды (в соответствии с инструкцией)

зец рафинированного жира и проверяют его качество. Если показатели жира по кислотному числу, содержанию мыла и влаги соответствуют технологическим регламентам, переключают поток рафинированного жира на приемные резервуары. Повторный отбор проб производят периодически для проверки устойчивости работы линии.

Неполадки, возникающие при работе линий непрерывного действия с сепараторами, и меры по их устранению приведены в табл. 10.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ РАФИНАЦИИ

В масле, направляемом на щелочную рафинацию, в первую очередь проверяют кислотное число. Для анализа от каждой партии отбирают пробу, которую берут или через пробный кран в приемном резервуаре, или пробоотборником, устанавливаемым на трубопроводе, по которому масло подается в производство из приемного резервуара.

По ходу процесса отбирают пробы соапстока, отделяющегося в сепараторе или из реактора-нейтрализатора. В этой пробе определяют общее содержание жира, в том числе связанных щелочью жирных кислот (мыла) и нейтрального жира. В зависимости от результатов анализа корректируют режим нейтрализации.

В масле, выходящем из сепаратора или из реактора-нейтрализатора, проверяют остаток мыла. Содержание мыла контролируют также после первой и второй промывок.

В промывных водах определяют содержание мыла и увлеченного нейтрального жира. Наконец, в масле после сушки проверяют остаток влаги и летучих веществ. Для отбора проб на соответствующих трубопроводах имеются пробные краники. Если процесс отрегулирован правильно, то достаточно одного-двух определений в смену.

Независимо от метода щелочной рафинации масло, направляемое на гидрогенизацию, как правило, должно иметь кислотное число не выше 0,25 мг КОН, в нем не должно содержаться посторонних примесей, содержание влаги и летучих веществ после сушки не должно превышать 0,1%. Эти требования не относятся к некоторым жирам, направляемым на выработку технического сала-маса без предварительной полной щелочной рафинации.

НОРМЫ ОТХОДОВ И ПОТЕРЬ

Отходами считаются жиры, которые по ходу технологического процесса выводятся из основного потока и утилизируются. При щелочной рафинации к отходам относятся жиры в соапстоке и жиры, извлекаемые в жироловушке из сбрасываемых промывных вод.

К потерям относится та часть жиров, которая в процессе рафинации теряется безвозвратно, в том числе с промывными вода-

ми и в процессе сушки. Размер потерь обычно определяют по разности между массой жиров, поступающих на рафинацию, и массой их в рафинированных жирах и в отходах. Размер отходов и потерь при щелочной рафинации оказывает существенное влияние на экономические показатели и эффективность производства.

Отходы и потери жиров в производстве нормируются. При работе на линиях с сепараторами отходы жира (омыленного и нейтрального) в soapсток не должны превышать $1,4X\%$ (где X — содержание свободных жирных кислот в исходном жире, %). Для большинства растительных масел, кроме кокосового и пальмоядрового, и животных жиров величина X составляет $0,5\%$ их кислотного числа. Например, для подсолнечного масла I сорта с кислотным числом $2,25$ мг КОН X равен $2,25 \cdot 0,5$, т. е. $1,125\%$.

При щелочной рафинации этого масла отходы жира в soapсток [J_c (в % к рафинируемому маслу)] не должны превышать $1,4X$, т. е. $1,4 \cdot 1,125 = 1,575$ (%), или $15,75$ кг/т. Эта норма предусматривает, что в soapстоке на 1 часть омыленного жира будет приходиться не более $0,20$ — $0,25$ части увлеченного нейтрального жира. При хорошей подготовке жиров к рафинации, тщательном ведении процесса, точном расчете количества и концентрации растворов щелочи, правильной отладке всех аппаратов линии, соблюдении установленных параметров температуры и давления отходы жира в soapсток сокращаются, а выход рафинированного жира увеличивается.

Нормы отхода жиров при промывке не должны превышать $0,2\%$, или 2 кг на 1 т рафинируемого жира, независимо от его начальной кислотности.

Допускаемые суммарные отходы жиров при щелочной рафинации, включая промывку, в процентах к рафинируемому жиру составляют $(1,4X + 0,2)\%$, где X — содержание свободных жирных кислот в рафинируемом жире, %.

Размер предельных потерь по отдельным стадиям щелочной рафинации жиров распределяется следующим образом:

Стадии щелочной рафинации	% к рафинируемому жиру	кг/т
Обработка щелочью	0,1	1
Промывка	0,2	2
Сушка	0,005	0,05

На многих передовых предприятиях в результате квалифицированного ведения процесса рафинации добиваются снижения отходов и потерь в производстве по сравнению с действующими предельными нормами. В этом содержится значительный резерв повышения эффективности производства.

ОБРАБОТКА СОАПСТОКА

В общей массе жирсодержащих отходов гидрогенизационных заводов большая часть приходится на soapстоки, образующиеся в процессе щелочной рафинации.

Состав соапстоков. Соапстоки представляют собой смесь довольно сложного и непостоянного состава.

Состав соапстока зависит от вида жира, при рафинации которого он был получен, и от метода рафинации.

В табл. 11 приведен примерный состав соапстоков, получаемых при рафинации подсолнечного масла.

Таблица 11

Рафинация	Жиры, %			Вода и разные не- жировые примеси, %
		в виде мыла	в виде нейтраль- ного жира	
С применением сепараторов	20—25	16—20	4—5	80—75
В мыльно-щелочной среде	8—12	7—10	1—2	92—88
С водно-солевой подкладкой	8—10	6—7	2—3	92—90
В аппарате периодического действия	30—40	15—20	15—20	70—60

Согласно ТУ РСФСР на соапстоки цвет их должен быть от светло-желтого до светло-коричневого (соапсток из черного хлопкового масла до темно-коричневого), консистенция — от жидкой до мазеобразной, запах — специфический, свойственный соапстоку, полученному из различных масел и жиров; допускается слабый запах продуктов разложения органических веществ. Содержание жира в товарном соапстоке должно быть не ниже 25%. Но часто в производственных условиях соапсток получается с более низкой концентрацией жирных кислот, поэтому для повышения их концентрации перед отгрузкой его приходится обрабатывать.

Утилизируемой частью соапстоков являются содержащиеся в них жиры. Основная часть соапстоков используется в производстве мыла. Однако примеси, содержащиеся в соапстоках, ухудшают цвет мыла и часто придают ему неприятный запах.

Соапстоки, получаемые при рафинации жидких растительных масел, имеют низкую температуру плавления, поэтому использование их для выработки твердого хозяйственного мыла ограничено. Кроме того, соапстоки содержат большое количество воды, что удорожает транспортировку.

Среди различных методов обработки соапстоков наибольшее применение имеют высолка, разложение минеральной кислотой, доомыление с последующим разложением минеральной кислотой и в некоторых случаях выпаривание.

Высолка соапстока. Этот способ применяется для повышения концентрации жиров в соапстоке.

Принцип обработки основан на том, что поваренная соль, растворяясь в водной фазе соапстока, повышает ее плотность. Жировая фаза как более легкая отделяется и всплывает, а плотный раствор соли в воде скапливается у дна аппарата. Кроме того, соль ослабляет эмульгирующее действие мыла, находящегося в

·соапстоке, в результате чего жировая фаза полнее отделяется от водной фазы соапстока. При этом высвобождается также часть заэмульгированного нейтрального жира.

Для высолки соапсток перекачивают в цилиндрический с коническим или сферическим дном и плоской крышкой аппарат, снабженный змеевиками для подачи глухого и острого водяного пара и вытяжной трубой. Под крышкой аппарата размещено душирующее кольцо, через которое в соапсток подают концентрированный раствор поваренной соли. Соапсток постепенно нагревают в аппарате глухим паром при осторожном перемешивании острым паром. В процессе нагревания и перемешивания необходимо соблюдать осторожность, во избежание выплескивания массы из аппарата паровые вентили следует открывать постепенно. Люк на крышке аппарата должен быть закрыт. В нагретый до 90—95°С соапсток порциями при перемешивании через души подают раствор поваренной соли концентрацией 20%.

Количество подаваемого раствора соли зависит от содержания воды в соапстоке. По практическим данным, считается, что для достаточного снижения содержания воды в соапстоке концентрация соли в водной фазе в процессе высолки должна составлять 8—10%.

Для этого масса 20%-ного солевого раствора, подаваемого в аппарат, должна составлять 80—90% от массы водной фазы соапстока.

Так, например, в аппарат для высолки загружен соапсток массой $S=5000$ кг с содержанием жира $Ж_S=15\%$. Тогда масса жира в соапстоке (в кг)

$$Ж_c = SЖ_S/100 = 5000 \cdot 15/100 = 750,$$

масса водной фазы в соапстоке B_c (в кг)

$$B_c = S - Ж_c = 5000 - 750 = 4250.$$

Для высолки в аппарат добавляют раствор соли P_c (в кг) концентрацией 20% в количестве 80% от водной фазы соапстока

$$P_c = B_c \cdot 80/100 = 4250 \cdot 80/100 = 3400.$$

Масса поваренной соли C (в кг) в загружаемом растворе

$$C = P_c \cdot 20/100 = 3400 \cdot 20/100 = 680.$$

Концентрация соли K_c (в %) в водной фазе после смешивания соапстока с раствором соли

$$K_c = C \cdot 100/(B_c + P_c) = 680 \cdot 100/(4250 + 3400) = 8,9.$$

В результате высолки содержание жира в соапстоке $Ж'_c$ (в %) повышается, примерно, до 30.

Масса товарного соапстока S_T (в кг), получаемого после высолки,

$$S_T = Ж_c \cdot 100/Ж'_c = 750 \cdot 100/30 = 2500.$$

Масса отделившегося после отстаивания солевого раствора.
 $P_{c.o}$ (в кг)

$$P_{c.o} = S + P_c - S_T = 5000 + 3400 - 2500 = 5900.$$

В пересчете на 1 т обрабатываемого soapстока это составит

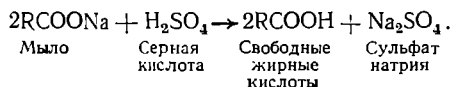
$$P_{c.o} = P_{c.o}/S = 5900/5 = 1180 = 1200 \text{ кг.}$$

После обработки солевым раствором и тщательного перемешивания острым паром массу оставляют в покое на 2—3 ч. В процессе отстаивания в аппарате образуется два слоя: верхний — концентрированный soapсток, нижний — водный раствор поваренной соли. В водном слое содержится небольшое количество растворенных в виде мыла жирных кислот и некоторых других примесей, а также NaCl.

Если в soapстоке находится повышенное количество нейтрального жира, то при обработке растворов соли жир частично отделяется и всплывает кверху. В этом случае в аппарате образуется три слоя: верхний — нейтральный жир, который отсасывается в вакуум-сборник, а затем возвращается на повторную обработку; нижний — солевой раствор, который сливается в очистную систему сточных вод; между ними — концентрированный soapсток, который перекачивают в складской резервуар для отправки потребителям.

Недостатком этого метода обработки soapстока является образование сравнительно большого количества сточных вод с высоким содержанием поваренной соли. Так, в описанных выше условиях из каждой 1 т обрабатываемого soapстока в систему очистки сбрасывается примерно 1,2 м³ воды, содержащей 100 кг поваренной соли. Концентрация соли при этом в десятки раз превышает предельные нормы, допускаемые органами санитарного надзора. Эту воду нельзя сбрасывать прямо в канализацию, ее надо сливать в сборник и разбавлять другими водами, не содержащими поваренной соли.

Разложение soapстоков минеральной кислотой. В тех случаях, когда из soapстока хотят выделить жирную часть, свободную от воды, его обрабатывают минеральными кислотами, чаще всего серной. При этом имеет место следующая химическая реакция:



В результате разложения мыла высвобождаются свободные жирные кислоты, которые в смеси с нейтральным жиром всплывают и располагаются над водным слоем. Образующийся в результате реакции сульфат натрия растворяется в воде и вместе с ней сбрасывается в очистную систему.

Аппаратурно-технологическая схема разложения soapстока в непрерывном потоке с разделением фаз в сепараторах приведена на рис. 25.

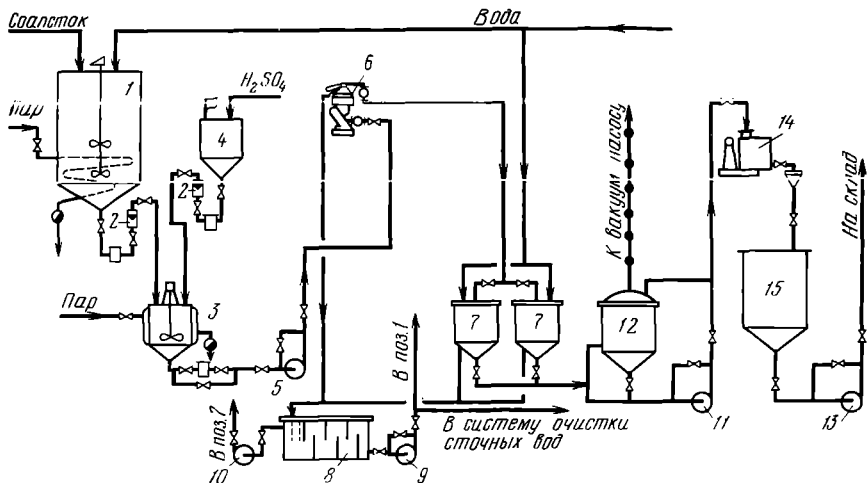


Рис. 25. Аппаратурно-технологическая схема разложения соапстока серной кислотой.

Соапсток поступает в аппарат 1 с мешалкой, нагревается и разбавляется водой для снижения концентрации жиров. Подготовленный соапсток через расходомер 2 подается в реактор-смеситель 3, в который одновременно из напорного бачка 4 через второй расходомер подается серная кислота. Реакционная смесь насосом 5 подается в разделяющий сепаратор 6. Отделяющаяся смесь жирных кислот и нейтрального жира поступает в аппараты 7, в которых она промывается конденсатом или умягченной водой.

Кислая вода, отделяющаяся в сепараторе 6 и аппаратах 7, сливается через жироловушку 8 в очистную систему. Для уменьшения промышленных стоков часть этой воды насосом 9 возвращается в аппарат 1 на разбавление соапстока. Жиры, отделяющиеся в жироловушке 8, насосом 10 возвращаются в аппараты 7.

Смесь жирных кислот и нейтрального жира подсушивают в вакуум-сушильном аппарате 12. Высушенный продукт насосом 11 откачивается через весы 14 в сборный резервуар 15. Из этого резервуара насосом 13 продукт передают на склад или после дополнительной очистки смесь жирных кислот и нейтрального жира используется для получения технического саломаса.

Вся аппаратура, применяемая на этом участке, должна быть выполнена из кислотостойкой стали.

Режим работы установки следующий: концентрацию соапстока в аппарате 1 снижают примерно до 5%. Его подогревают здесь паром до 90—95°С. Количество кислоты дают с избытком в 15—20% против рассчитанного. На 1 кг связанных в виде мыла жирных кислот необходимо добавить примерно 0,19 кг 100%-ной серной кислоты.

Пример. Определить расход серной кислоты на разложение 5000 кг соапстока, в котором содержится 20% связанных в виде мыла жирных кислот. Расход серной кислоты S (кг)

$$S = 5000 \cdot 20 \cdot 0,19/100 = 190.$$

Продолжительность пребывания соапстока в смесителе Z для завершения реакции разложения составляет 20—30 мин.

Во время промывки особое внимание необходимо обращать на то, чтобы выходящая жировая смесь не содержала даже следов минеральной кислоты, а отделившиеся кислые воды уносили с собой не более 0,2—0,3% жиров. Обычно для полного удаления кислоты достаточно двух-трех промывок. После каждой промывки содержимое аппарата отстаивается 40—60 мин. Отстоявшуюся воду следует полностью сливать из конуса аппарата, в котором ведется промывка. Сушку промытой жировой смеси проводят при температуре 95—100°С под вакуумом. Необходимо отметить, что в результате обработки соапстока серной кислотой содержащиеся в нем жиры и жирные кислоты приобретают более темную окраску, чем до обработки.

При разложении 1 т мыла серной кислотой образуется 252 кг сульфата натрия, который остается в кислой воде и сбрасывается в очистную систему. Концентрация сульфата натрия при этом составляет примерно 15—17 г/л, что значительно превышает предельные нормы. Поэтому до сброса в канализацию эту воду надо разбавлять другими промышленными водами, не содержащими минеральных солей.

Упаривание соапстоков. Эта операция предназначена для повышения содержания жиров в соапстоке за счет испарения части содержащейся в нем воды. Так, например, для повышения концентрации жиров в соапстоке с 15 до 25% необходимо на каждую тонну товарного соапстока испарить 660 кг воды.

Для упаривания соапстока ВНИИЖ рекомендует применять специальные аппараты пленочного типа, которые не образуют пены, затрудняющей работу в обычных выпарных аппаратах.

Метод этот однако имеет пока ограниченное применение, так как для своего осуществления требует установки специальной выпарной аппаратуры, связан с расходом значительного количества водяного пара и охлаждающей воды.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Для чего предназначена щелочная рафинация жиров?
2. Какие химические реакции протекают при обработке масла раствором NaOH?
3. Как влияет на качество рафинируемого масла и величину отходов концентрация применяемых растворов NaOH?
4. От каких показателей рафинируемого масла зависит расход NaOH и для чего при щелочной рафинации дают избыток щелочи?
5. С какой целью после щелочной рафинации применяют промывку и сушку масла?
6. Каким показателям должно соответствовать масло после щелочной рафинации?

7. На каком принципе основан метод высколки соапстоков?
8. Какая реакция протекает при обработке соапстоков серной кислотой?
9. Какие достоинства и недостатки имеет метод обработки соапстоков серной кислотой?
10. Какое влияние на результаты щелочной рафинации оказывает противодавление на выходном патрубке сепаратора?

Глава 6. ОТБЕЛИВАНИЕ И ФИЛЬТРОВАНИЕ ЖИРОВ

Частичное осветление масел происходит в процессе их щелочной рафинации. Это явление наиболее заметно при рафинации таких масел, как хлопковое, соевое и др. В процессе гидрогенизации также происходит осветление сырья, так как при этом разрушаются некоторые красящие вещества. Однако высококачественный по цвету саломас может быть получен только из хорошо обесцвеченного исходного жира. Операция обесцвечивания в промышленности носит название отбеливания.

ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННОГО ОТБЕЛИВАНИЯ ЖИРОВ

На масло-жировых предприятиях отбеливание жиров достигается удалением красящих веществ методом, который принято называть адсорбционным или сорбционным.

Сущность адсорбционного отбеливания заключается в поглощении растворенных соединений какими-либо твердыми телами или жидкостями. Адсорбируемое соединение удерживается поверхностью твердого тела или, если обработка ведется жидкостью, растворяется в ней или оседает на границе раздела жидкость — жидкость.

Для адсорбционного отбеливания жиров применяются специальные отбеливающие порошки, которые обладают способностью поглощать растворенные в жирах красящие вещества и удерживать их на своей поверхности. При последующем фильтровании отбеливающие порошки вместе с поглощенными ими красящими веществами отделяются от жира. На практике пользуются порошками с очень развитой поверхностью. Большая поверхность порошков может оказывать и побочное отрицательное воздействие на жиры, так как на этой поверхности могут интенсивно протекать процессы окисления масла растворенным кислородом. Чтобы не допускать этого, адсорбционное отбеливание проводят без доступа воздуха (под вакуумом). В технологических схемах предусматривается также операция предварительной деаэрации отбеливаемого жира.

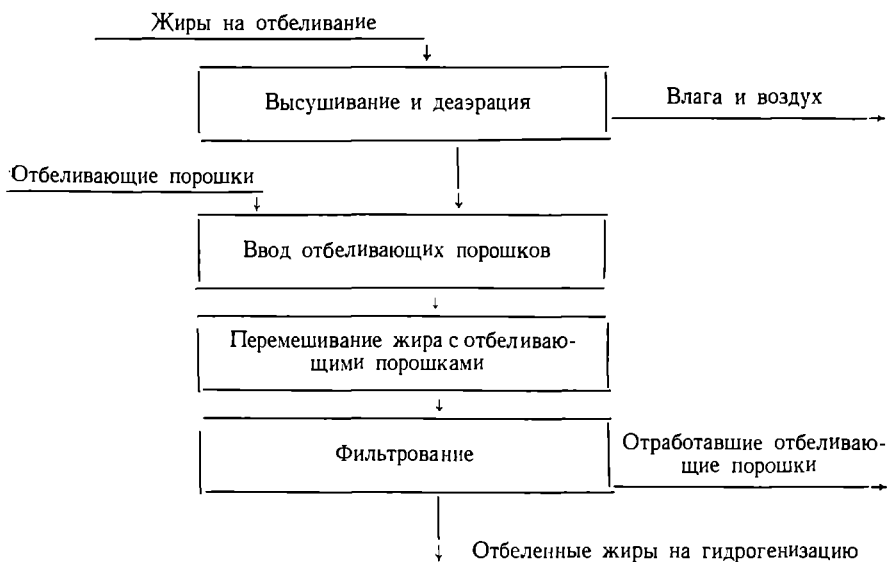
Для хорошего отбеливания требуется, чтобы контакт жиров с отбеливающими порошками продолжался 20—30 мин. Чрезмерно длительный контакт нежелателен, так как при этом жир приобретает трудноудаляемый землистый привкус и происходит обратный переход красящих веществ с поверхности отбеливающих веществ

в объем жира. Поэтому по истечении времени, достаточного для насыщения поверхности порошков красящими веществами, следует отделить отработавшие отбеливающие порошки от жира.

При адсорбционной рафинации кроме красящих веществ могут быть удалены из жира и другие присутствующие в нем примеси, в том числе следы мыла. Однако при этом отбеливающая активность порошков снижается и эффект осветления уменьшается. Поэтому рекомендуется предварительно удалять из жира другие примеси, с тем чтобы при отбеливании основной функцией оставалось удаление красящих веществ. В современных непрерывнодействующих схемах адсорбционной рафинации для этого иногда применяют ступенчатое отбеливание.

Присутствие влаги в жире снижает эффективность адсорбционной рафинации. Кроме того, влага затрудняет последующее фильтрование отбеленного жира. В связи с этим жиры, направляемые на отбеливание, высушивают до остаточного содержания в них влаги не более 0,1%.

Принципиальная схема отбеливания жиров приведена ниже.



ОТБЕЛИВАЮЩИЕ ПОРОШКИ

Для отбеливания жиров применяются разнообразные порошки минерального или органического происхождения, а в последнее время также получаемые химическим путем. К отбеливающим по-

рошкам предъявляется ряд требований, важнейшими из которых являются следующие: высокий отбеливающий эффект, т. е. чтобы с возможно меньшим количеством порошков можно было получить наибольшее осветление жира; минимальное поглощение обрабатываемого жира, чтобы отходы при отбеливании были невысокими; сравнительная легкость последующего извлечения жира из отработавших отбеливающих порошков; нейтральность по отношению к жирам, т. е. порошки не должны химически взаимодействовать с жирами или сообщать им посторонние трудноудаляемые запахи; способность достаточно просто и полностью отделяться от обрабатываемого жира; умеренная стоимость.

В практике промышленной рафинации жиров в качестве отбеливающих порошков применяют в основном разнообразные отбельные глины, реже активированный уголь.

Отбельные глины — это продукт минерального происхождения, содержащий преимущественно оксид кремния и оксид алюминия. Кроме того, в их составе находятся окислы железа, магния, кальция, калия и др.

Помол отбельных глин тонкий. Они полностью проходят через сито 200 меш (размер ячейки $0,074 \times 0,074$ мм). Структура их пористая, благодаря чему они обладают большой удельной поверхностью, на которой сорбируются красящие вещества. Для повышения отбеливающего эффекта глины активируют: обрабатывают минеральными, преимущественно серной, кислотами и прокачивают при температуре $250-350^\circ\text{C}$. В результате активирования свободная поверхность отбельных глин увеличивается и соответственно повышается осветляющий эффект (в 2 раза и более по сравнению с неактивированными глинами).

Для отбеливания жиров чаще всего применяют активированные отбельные глины из Грузии — гумбрин, асканит, реже — зикеевский трепел или глины других месторождений.

Активированные угли обладают довольно хорошим осветляющим эффектом, однако они труднее отделяются от жира, фильтрование идет медленнее, а пылевидные частички угля иногда проходят через ткань и остаются в жире. Для осветления жиров применяют следующие марки угля: А — осветляющий сухой; щелочной; Б — осветляющий влажный кислый; В — осветляющий влажный нейтральный или слабощелочной. Размер отдельных зерен около 0,1 мм.

Количество добавляемых отбеливающих порошков зависит от интенсивности окраски исходного жира и требуемого эффекта осветления, а также от активности самих отбеливающих порошков. Обычно вводят от 0,3 до 1% порошка от массы жира, реже: 1,5—2,0%. Большой расход порошков снижает выход рафинированного жира.

На производстве от каждой крупной партии рафинируемого жира отбирают пробу и проводят в лаборатории опытное отбеливание, устанавливая оптимальные условия ведения процесса, в том числе норму ввода отбеливающих порошков.

ОТБЕЛИВАНИЕ ЖИРОВ В АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Подготовленный жир высушивают, деаэрируют и, как правило, под вакуумом добавляют отбеливающие порошки. После интенсивного перемешивания, в течение которого происходит адсорбция красящих веществ на активных центрах поверхности порошков, суспензию жира фильтруют (суспензия представляет собой взвесь измельченного твердого вещества в жидкости).

При фильтровании отбеливающие порошки с поглощенными красящими веществами и некоторым количеством удерживаемого жира остаются на фильтре, а осветленный жир стекает в приемный резервуар.

На многих гидрозаводах сохранилась схема отбеливания жиров в аппаратах периодического действия.

Аппаратурно-технологическая схема отбеливания жиров периодическим методом приведена на рис. 26.

Из промежуточного резервуара 1 обрабатываемый жир засасывается в аппарат 3, находящийся под разрежением. Здесь жир подогревается до 90—95°С и при интенсивном перемешивании подсушивается и деаэрируется. Остаточное давление в аппарате поддерживается в пределах 5,3—8 кПа. В подсушенный жир из мерника 2 засасываются отбеливающие порошки. Чтобы предупредить вредное действие кислорода воздуха на жир, ВНИИЖЕМ предложено сравнительно простое устройство 4, при помощи которого порошки подаются в аппарат инертным газом.

В аппарате 3 жир с порошками перемешивается 20—30 мин, после чего суспензия перекачивается насосом 5 на фильтр-пресс 6, в котором жир отделяется от отработавших отбеливающих порошков. Первые мутные порции профильтрованного жира через коробку 7 возвращаются на отбеливание, а чистый фильтрат стекает в сборный резервуар 8.

Для отбеливания используют обычно вертикальные аппараты с рабочей загрузкой 5 и 10 т жира.

Режим отбеливания в аппарате периодического действия несложен, аппаратчик должен следить за температурой жира и остаточным давлением в аппарате. Фланцы, соединяющие корпус аппарата с крышкой так же, как и люки, должны быть уплотнены, чтобы сквозь них в аппарат не просачивался воздух, который может окислить жир. По окончании отбеливания жир немедленно передают на фильтрование.

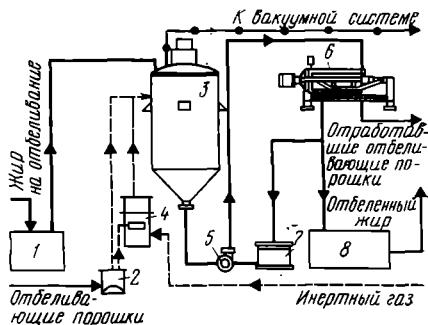


Рис. 26. Аппаратурно-технологическая схема отбеливания жиров периодическим методом.

ОТБЕЛИВАНИЕ ЖИРОВ В АППАРАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Для отбеливания жиров перед гидрогенизацией на заводах устанавливают линии непрерывного действия, у которых все параметры процесса поддерживаются автоматически по заданной программе.

Отбеливание жиров в одноколонном аппарате

На рис. 27 показана схема одной из таких линий производительностью 300 т/сут фирмы «Альфа-Лаваль», в которой отбеливание происходит в одном колонном аппарате.

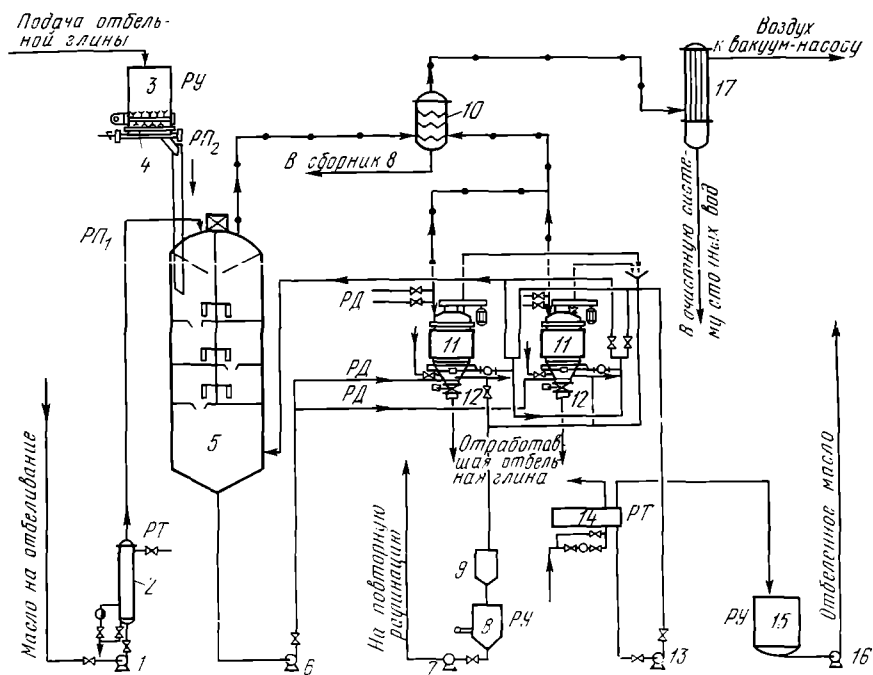


Рис. 27. Аппаратурно-технологическая схема непрерывного отбеливания масла в колонном аппарате.

На отбеливание направляется масло, подвергнутое гидратации, щелочной рафинации, промывке и сушке. Насосом 1 масло непрерывно подается через подогреватель 2 в отбеливающий аппарат 5. Температура масла поддерживается на заданном уровне регулятором PT, а масса подаваемого масла учитывается и регулируется регулятором PI₁. В верхней части аппарата 5 масло деаэрируется, после чего смешивается с отбельными глинами.

Отбельные глины вводят в количестве от 0,5 до 2% от массы масла. Их загружают в бункер 3, расположенный над отбеливающим аппаратом. Подачу глин в аппарат производят через порционный автоматический питатель 4, сблокированный с регуляторами подачи масла и глины $РП_1$ и $РП_2$ так, что с увеличением поступления масла увеличивается подача отбельных глин.

Чтобы глины в бункере не слеживались и не зависали у его наклонного днища, установлены вибраторы. Кроме того, в бункер может подаваться воздух. Верхнее и нижнее положение отбельных глин регистрируется и контролируется регуляторами $РУ$.

Суспензия отбеленного масла из аппарата 5 насосом 6 подается в два дисковых фильтра 11 с механизированной выгрузкой осадка. Каждый из них имеет поверхность фильтрования 30 м². Давление фильтруемого масла регулируется прибором $РД$. Первые мутные порции масла возвращаются по отдельной линии в аппарат 5. Профильтрованное масло поступает из фильтров в насос 13, который прокачивает его через холодильник 14 в сборный резервуар 15 для отбеленного масла, и далее насосом 16 подается на гидрогенизацию.

Когда сопротивление фильтров 11 повысится до 0,4—0,5 МПа, что фиксируется регуляторами $РД$, фильтры останавливают на перезарядку. Для этого прекращается подача масла в фильтры, выключается насос 6 и откачивается оставшееся в корпусах фильтров масло. Перед выгрузкой осадка продувают его на фильтрах водяным паром или воздухом для уменьшения остатка жира в отработавших отбельных глинах. Отжимаемый при этом жир через циклон 9 стекает в сборник 8, из которого насосом 7 перекачивается в рафинационный цех на повторную обработку.

Частично обезжиренные отработавшие глины, содержащие до 15% жира, выгружаются из фильтров через пневматические клапаны 12. Выгрузка производится в контейнеры, в которых они отправляются для дальнейшей утилизации.

Разрежение в системе поддерживается при помощи вакуум-насоса, к которому аппараты подсоединяются через каплеуловитель 10 и конденсатор 17.

Отбеливающий аппарат (рис. 28) сварной, с вертикальным корпусом 1, имеет диаметр 2,1 м и высоту 5,2 м. Его полная вместимость 16 м³. Через крышку аппарата пропущены четыре форсунки 11, по которым масло в распыленном состоянии подается в аппарат. Здесь оно деаэрируется и по конической перегородке 9 стекает в первый отсек аппарата.

Корпус отбеливающего аппарата тремя перегородками 7 разделен на четыре отсека. Масло, смешанное с отбельными глинами, поступающими через патрубок 10, последовательно проходит через все отсеки, как по каскаду. Переход суспензии из отсека в отсек происходит через переточные воронки 3, расположенные в шахматном порядке. Переточные воронки закрываются автоматически задвижками 4, которые открываются по заданной программе и таким образом регулируют высоту слоя масла и время

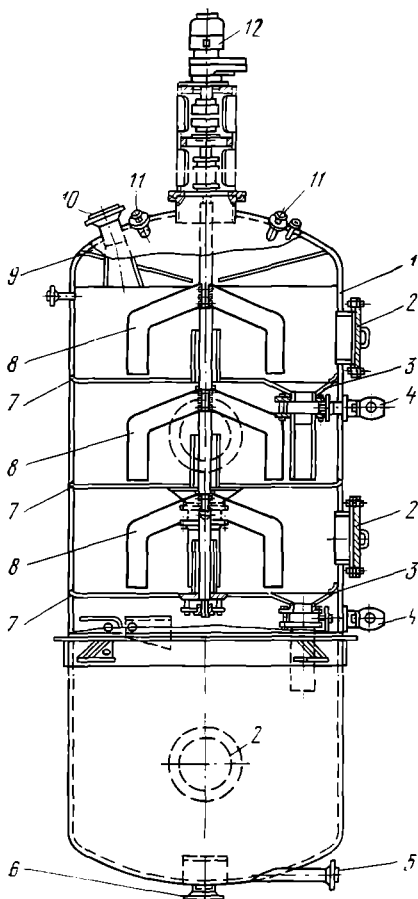


Рис. 28. Колонный аппарат для отбеливания жиров.

Отбеливание жиров происходит в одном аппарате, где осуществляются деаэрация масла, смешивание его с отбеливающими порошками и собственно отбеливание.

Отбеливание жиров в аппаратах горизонтального типа

Отбеливание жиров производят в двух последовательно расположенных горизонтальных отбеливающих аппаратах.

Аппаратурно-технологическая схема, в которой установлены эти аппараты, приведена на рис. 29.

Из резервуара 1 жир, прошедший щелочную рафинацию, промывку и сушку, насосом 2 непрерывно подается в предварительный смеситель 3, куда из бункеров 4 питателями 5 подается определенное количество отбеливающих порошков.

его пребывания в каждом отсеке. Максимальная высота слоя в каждом отсеке 300 мм.

В отсеках отбеливающего аппарата масло перемешивается с отбельными глинами механической мешалкой 8, имеющей фигурные лопасти. Мешалка приводится в движение от электродвигателя 12. Люки 2 служат для осмотра и ремонта аппарата.

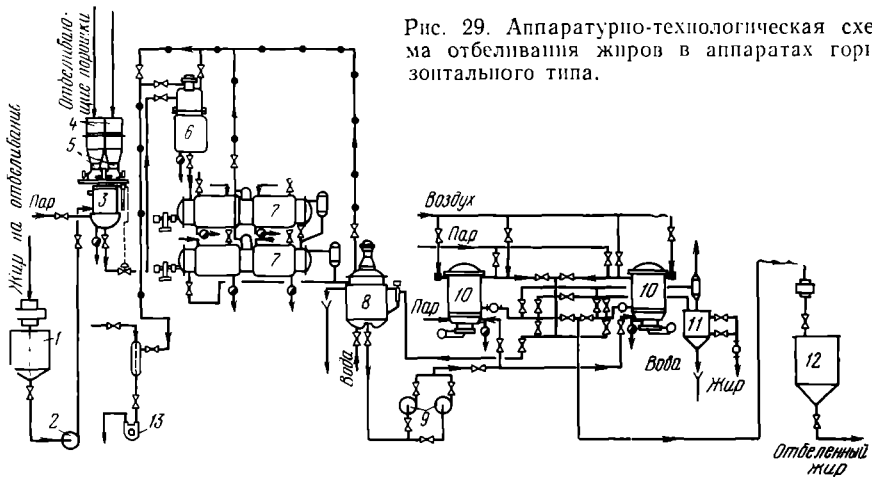
Суспензия отбеленного масла с глинами собирается в нижней части аппарата, откуда она перекачивается на фильтры. Общее расчетное время пребывания масла в отбеливающем аппарате составляет примерно 25—30 мин.

Отбеливание производится при остаточном давлении в аппарате 4—5,4 кПа. Температура масла 105—110°С.

Аппарат не имеет паровой рубашки и не рассчитан на работу с застывающими жирами.

В нижней части аппарата нет механической мешалки, поэтому не следует оставлять здесь суспензию масла с отбеливающими глинами, так как глины, оседая, забивают выходные патрубки 5 и 6.

Рис. 29. Аппаратурно-технологическая схема отбеливания жиров в аппаратах горизонтального типа.



В данной схеме пользуются двумя видами порошков: один является отбеливающим, а второй служит для создания дренажного слоя, чтобы облегчить последующее фильтрование.

Из смесителя 3 суспензия порошков в жире засасывается в деаэратор 6, в котором жир дополнительно подсушивается, и из него отсасывается воздух. Здесь сушка и деаэрация вынесены в отдельный аппарат. Из деаэратора суспензия переходит в два горизонтальных аппарата 7 для отбеливания, работающих последовательно. Аппараты устанавливают каскадно так, чтобы суспензия самотеком переходила из одного в другой. Отбеленный жир по выходе из второго аппарата поступает в охладитель 8, в котором охлаждается проточной водой до температуры фильтрования.

Отработавшие отбеливающие порошки вместе с дренажирующими отделяются от жира фильтрованием на двух попеременно работающих фильтрах 10. Подача суспензии на фильтры производится насосами 9.

Мутные порции фильтрата, выходящие из фильтров в момент включения их в работу, возвращаются на повторное фильтрование, а чистый отбеленный жир стекает в сборный резервуар 12, из которого передается на гидрогенизацию. Сборник 11 служит для приема жира, вытесняемого из фильтра при продувке его водяным паром перед выгрузкой. В сборнике жир отстаивается, и отделившаяся влага сливается в очистную систему сточных вод, а жир перекачивается в резервуар для технического продукта.

Разрежение в системе поддерживается при помощи вакуум-насоса 13.

Дозирование порошков в данной схеме осуществляется непрерывно. Для этого порошки загружают в стальной прямоугольный бункер с призматическим дном. Он закрыт плотной крышкой, на

которой установлен приемный механизм для загружаемых порошков и фильтр для отходящего воздуха. В нижней части бункера смонтирован горизонтальный ворошитель с билами, который предупреждает заваливание порошков.

К днищу бункера присоединен шнек-дозатор, получающий вращение от индивидуального электродвигателя через вариатор скорости. Изменяя частоту вращения шнеков, увеличивают или уменьшают количество отбеливающих порошков, поступающих в смеситель.

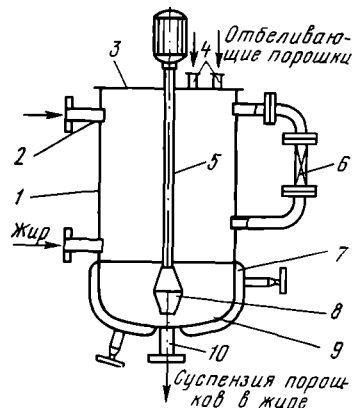


Рис. 30. Смеситель для отбеливающих порошков.

В тех случаях, когда для обработки жира используют порошки двух типов, применяют спаренный бункер, который, по существу, представляет собой блок из двух одинаковых бункеров, имеющих свое автономное разгрузочное и самостоятельное разгрузочное устройства в виде конического дна и смонтированного в нем питателя для дозирования компонентов. Производительность питателя меняется от 20 до 120 кг/ч.

Первой операцией непрерывного отбеливания жиров является приготовление суспензии отбеливающих порошков в исходном жире. Для этого применяют смесители различных

типов с интенсивно работающими механическими мешалками.

Один из типов смесителей приведен на рис. 30.

Это цилиндрический стальной аппарат 1 с плоской крышкой 3, выпуклым днищем 9 и обогревающей рубашкой 7. Внутри аппарата на вертикальном валу 5 находится пропеллерная мешалка 8, которая приводится в движение от электродвигателя.

Отбеливаемый жир поступает в смеситель через патрубок 2, а отбеливающие порошки — через патрубки 4. В аппарате жир хорошо смешивается с порошками, полученная суспензия выводится из аппарата через патрубок 10 и за счет разрежения передается в отбеливающий аппарат. Уровень суспензии контролируется прибором 6.

Режим отбеливания жиров в линиях с горизонтальными аппаратами мало отличается от отбеливания в одном колонном аппарате. Суспензия порошков в масле дополнительно подсушивается и деаэрируется в отдельном аппарате и затем передается в отбеливающие аппараты. Двухступенчатая отбелка производится в толстом слое в аппаратах одинаковой конструкции.

Горизонтальный отбеливающий аппарат (рис. 31) имеет цилиндрический корпус 1 с двумя сферическими крышками 2 и паровой рубашкой 7. Полная вместимость аппарата 1600 л, загрузка 1200 л. Для перемешивания в нижней части аппарата расположена горизонтальная шнековая мешалка 4, приводимая в движение

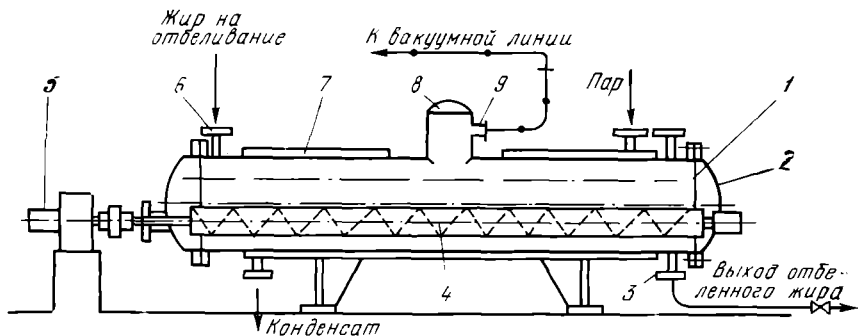


Рис. 31. Аппарат для отбеливания жиров горизонтального типа.

электродвигателем 5 через редуктор. Диаметр шнековой мешалки 250 мм, частота вращения $1,5 \text{ с}^{-1}$.

Суспензия отбеливающих порошков, подготовленная в смесителе, поступает в аппарат через патрубок 6, тщательно перемешивается и выходит через патрубок 3 во второй такой же аппарат, а из него через холодильный фильтр на фильтрование. За работой аппарата наблюдают через смотровую фляжку. Аппарат присоединяется в вакуумной линии патрубком 9, расположенным на каплеотбойнике 8.

После заполнения аппаратов жиром примерно наполовину их рабочего объема, подают в рубашки греющий пар. Точно дозируют количество поступающего в смеситель жира и пропорциональное количество отбеливающих и дренажирующих порошков.

В смесителе суспензия предварительно подогревается до 60°C и передается в деаэрактор, в котором температура суспензии повышается до $90\text{--}100^\circ \text{C}$. При этой температуре и остаточном давлении $5,3 \text{ кПа}$ суспензия подвергается деаэрации, из нее отсасываются воздух и растворенные в ней газы. Хорошая деаэрация является важной операцией подготовки жира к отбеливанию, так как при повышенной температуре опасность окисления воздухом увеличивается.

В аппаратах для отбеливания жир подогревается до 120°C и при остаточном давлении $4\text{--}5,3 \text{ кПа}$ интенсивно перемешивается примерно 20—25 мин. Затем суспензия самотеком переходит в охладитель вместимостью 2000 л, в котором температура перед фильтрованием снижается до 70°C .

Производительность линии 5—6 т отбеливаемого жира в час.

При работе на линиях с горизонтальными отбеливающими аппаратами придерживаются следующего порядка пуска в работу отдельных аппаратов.

Включают электродвигатели, вращающие механические мешалки в смесителе, деаэраторе и отбеливающих аппаратах. Затем пускают вакуум-насос. Как только в системе создано необходимое

разрежение, включают насос, подающий жир в смеситель и дозирующие аппараты, через которые в смеситель подаются отбеливающие порошки.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЛЬТРОВАНИИ ЖИРОВ

Фильтрованием называется процесс отделения твердых частиц от жидкости при пропускании суспензии через пористую перегородку. Жидкость проходит через поры фильтрующего материала, а твердые частицы задерживаются и оседают на его поверхности. Не задерживаются на фильтре вещества, растворенные в жидкости.

Фильтрование широко применяют в масло-жировой промышленности для отделения твердых механических примесей, в том числе отработавших отбеливающих порошков, отработавшего катализатора гидрогенизации жиров и т. д. Сравнительно несложное по технике и технологии, оно обеспечивает хороший эффект очистки. Фильтры, используемые в масло-жировой промышленности, отличаются цикличностью своей работы — цикл фильтрования чередуется с циклом выгрузки осадка и регенерации фильтрующей поверхности.

Для фильтрования жиров применяют разные типы специальных видов фильтровальной ткани. В фильтрах с механической выгрузкой осадка в качестве фильтрующего материала используют металлические сетки тонкого плетения.

На процесс фильтрования влияет и отделяющийся осадок. Оседая на поверхности фильтрующего материала, он сам начинает работать как фильтр, задерживая твердые взвешенные вещества. Но осадок под действием давления поступающей на фильтрование жидкости сжимается, при этом расстояние между отдельными его частицами уменьшается. В результате увеличивается сопротивление, создаваемое фильтром, и производительность его снижается. Для уменьшения влияния этого фактора иногда в фильтруемый жир добавляют порошки, которые не сжимаются или сжимаются и уплотняются незначительно. Такие порошки называются дренажными. Образуя на фильтре сравнительно небольшой дренажный слой, они повышают производительность фильтра, увеличивая цикл его работы.

Производительность фильтров при фильтровании жиров зависит от нескольких показателей: давления, температуры, характера осадка и фильтрующего материала.

При повышении давления фильтруемой жидкости соответственно увеличивается производительность фильтра. Однако при этом повышается вероятность прохождения сквозь фильтрующий материал примесей, находящихся в жире. В результате фильтруемый жир не будет достаточно чистым и прозрачным. Поэтому в начальный период цикла работы фильтра, когда сопротивление его невелико, давление в линии, подающей жир на фильтры, не должно превышать 0,15—0,20 МПа. По мере увеличения длительности

работы фильтра и слоя образующегося осадка давление повышают, но не более чем до 0,3—0,4 МПа.

При повышении температуры жира вязкость его понижается и производительность фильтра увеличивается. Однако при повышении температуры возрастает опасность окисления жира кислородом воздуха, что ухудшает его качество. В частности, саломас при этом темнеет, приобретает сероватый оттенок.

Кроме того, в сильно нагретом жире растворяются некоторые примеси, которые проходят вместе с ним через фильтрующий материал и затем при остывании жира выпадают в осадок. Фильтрованный жир становится мутным.

На фильтрующем материале со временем оседают тончайшие примеси, которые постепенно закрывают поры и тем самым снижают производительность фильтра. Поэтому фильтрующий материал необходимо очищать от налипшего осадка.

Для фильтрации жиров на гидрогенизационных заводах применяют фильтры разнообразных конструкций, отличающиеся большой поверхностью фильтрации при компактности устройства и небольшой занимаемой производственной площади.

ФИЛЬТРОВАНИЕ НА ФИЛЬТР-ПРЕССАХ

Фильтрация на фильтр-прессах наиболее широко применяется на масло-жировых предприятиях.

Фильтр-пресс состоит из 30—40 и более вертикально расположенных фильтрующих ячеек, смонтированных на общей горизонтальной станине. Каждая фильтрующая ячейка состоит из двух элементов: плиты и рамы.

Плита (рис. 32, а) изготовлена из квадратной чугунной отливки с утолщенными бортами 1 и рифленой внутренней поверхностью 2. На плите имеются боковые приливы 6 с центральной выточкой 5. Борты плиты и приливы имеют гладкую поверхность. С противоположного от прилива конца в нижней части плиты расположен выпускной краник 4. Плита подвешивается на станине строго вертикально при помощи опорных скоб 3.

Рама (рис. 32, б) представляет собой квадратную чугунную пустотелую отливку со строгаными бортами 1 и приливом 6, так-

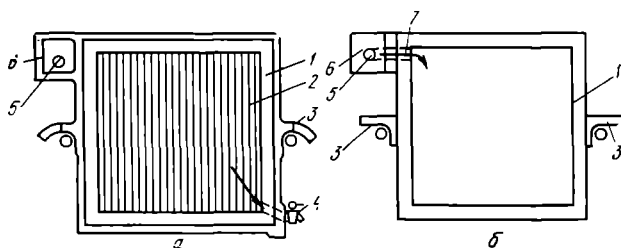


Рис. 32. Элементы рамочного фильтр-пресса.

же имеющим центральную выточку 5. Последняя соединяется с внутренней полостью рамы протоком 7. Как и плита, рама подвешивается на станине при помощи скоб 3.

При сборке фильтр-пресса рамы и плиты чередуют, закладывая между ними фильтровальную ткань, скроенную по габаритам плит и рам.

Плиты рамы при помощи винтовых, электрических или гидравлических механизмов плотно прижимаются одна к другой так, что их стыки становятся непроницаемыми для фильтруемого жира. В прижатых приливах образуется сплошной канал, по которому в фильтр-пресс подается фильтрующий жир. В результате этого образуется ряд параллельно работающих фильтрующих ячеек довольно большой поверхности. Так, например, фильтр-пресс, состоящий из 30 элементов (плит и рам) размерами 820×820 мм, имеет поверхность фильтрования 40 м^2 .

Количество осадка, которое может накопиться в фильтр-прессе, зависит от размеров и толщины рам. Так, в фильтр-прессе из 30 элементов при толщине рам 30 мм вмещается 600 л осадка.

Для нормальной работы фильтр-пресса очень важна тщательная сборка. Плиты и рамы должны быть подвешены без перекосов, фильтровальная ткань в местах зажима между плитами и рамами не должна образовывать складок.

После сборки фильтр-пресса подают в него суспензию жира, следя за тем, чтобы она поступала равномерно. Убедившись, что пресс собран правильно, нет течи в стыках, между плитами и рамами и из выпускных краников фильтрат выходит плавно, продолжают операцию. В противном случае пресс останавливают и заново собирают. Первые мутные порции фильтруемого жира возвращают через промежуточный бачок на повторное фильтрование.

Работает фильтр-пресс следующим образом. Суспензия жира с отбеливающими порошками поступает во внутреннюю полость рам. Жир просачивается через поры фильтровальной ткани, а осадок задерживается на ней. Профильтрованный жир стекает через краники в сборный желоб и далее в приемный резервуар.

Каждая фильтрующая ячейка работает самостоятельно и независимо от других. В случае неисправности какой-либо ячейки достаточно закрыть соответствующий выпускной краник, не останавливая работы всего фильтр-пресса.

При фильтровании масла для отделения отработавших отбеливающих порошков давление подаваемого масла должно быть $0,15\text{--}0,30$ МПа, а температура его — $70\text{--}90^\circ\text{C}$. Если эти условия соблюдаются, производительность фильтр-пресса составляет $75\text{--}100$ кг/ч на 1 м^2 его поверхности. Это означает, что через фильтр-пресс поверхностью 40 м^2 можно пропустить $3\text{--}4$ т масла в час.

Для более полного отделения осадка от фильтруемого жира на фильтр-пресс обычно надевают одна на другую две фильтровальные салфетки. Особенно это важно при отделении отработавшего катализатора от саломаса. Иногда из двух салфеток одна хлопчатобумажная, а вторая из синтетической ткани.

Во время работы фильтр-пресса необходимо систематически следить за качеством получающегося фильтрата. Для этого из сборного желоба отбирают в стаканчик пробу жира и рассматривают ее на свет. При известном навыке опытный рабочий визуально определяет полноту отделения осадка на фильтре.

Когда на фильтрующей ткани скопится значительный осадок, то количество проходящего через фильтр жира заметно снижается и фильтр останавливают на чистку и перезарядку. Периодичность остановки на чистку зависит от многих условий, в первую очередь от количества находящихся в жире отбеливающих порошков и наличия в отбеливаемом масле посторонних примесей, в том числе мыла, влаги и т. д.

Остановка и чистка фильтр-прессов. Перед остановкой фильтр-пресса на чистку и перезарядку прекращают подачу в него суспензии жира с отбеливающими порошками и выпускают через краники оставшееся в фильтре масло. После этого в фильтр-пресс подают сжатый воздух или лучше инертный газ, который отжимает значительную часть жира, удерживаемого осадком отработавших отбеливающих порошков. Этот жир собирают в отдельный резервуар и используют для технических целей.

После продувки ослабляют зажим, раздвигают плиты и рамы и вручную деревянными или пластмассовыми ножами очищают с поверхности фильтровальной ткани скопившийся в полости рам осадок, который падает в сборное корыто.

К ручной чистке фильтров всех типов можно приступать только после того, как они достаточно остынут.

После очистки плиты и рамы прижимают одну к другой и начинают очередной цикл работы.

Периодически фильтровальную ткань снимают и стирают, а фильтр-пресс заправляют запасным комплектом фильтровальной ткани.

В процессе фильтрования персонал должен наблюдать за плотностью собираемых фильтров и коммуникаций, так как прорывающийся сквозь неплотности жир может вызвать ожоги.

Фильтровальная ткань. Для фильтрования жиров применяют разнообразные фильтровальные ткани. Главные требования, предъявляемые к ним, заключаются в следующем: ткань должна иметь тончайшие поры, через которые не проходят мелко размолотые отбеливающие порошки или никелевый катализатор; выдерживать температуру фильтрования; обладать достаточной механической прочностью; не должна вступать в химическое взаимодействие с жирами и передавать им какие-либо специфические запахи; иметь невысокую цену и сравнительно легко поддаваться стирке с восстановлением фильтрующей способности.

Хлопчатобумажная ткань. Перечисленными свойствами в основном обладает фильтрующая ткань из хлопчатобумажной пряжи, имеющая товарное название «бельтинг». По действующему ГОСТу эта ткань может применяться для фильтрования

разнообразных жидкостей при температуре до 100°C и давлении до 1 МПа. Толщина ткани $2 \pm 0,2$ мм, масса $1 \text{ м}^2 930 \pm 30$ г.

Синтетическая ткань. В последние годы проводятся работы по применению фильтровальной ткани из синтетических материалов, как тканых, так и нетканых. Эти фильтровальные ткани имеют меньшую массу по сравнению с хлопчатобумажными и обладают большей механической прочностью. Благодаря этому удельный расход фильтровальной ткани значительно уменьшается.

Стирка фильтровальной ткани. Для восстановления фильтрующей способности фильтровальной ткани салфетки, снятые с фильтр-прессов, стирают в растворе кальцинированной соды и мыла. Они также хорошо восстанавливают фильтрующую способность при споласкивании их в горячем растительном масле. Примеси, осевшие в порах ткани, переходят в масло, после чего салфетки без стирки снова пригодны для работы. Масло, используемое при споласкивании салфеток, возвращается на щелочную рефинацию.

ФИЛЬТРОВАНИЕ НА ФИЛЬТРАХ С МЕХАНИЗИРОВАННОЙ ВЫГРУЗКОЙ ОСАДКА

Фильтрация масла при соблюдении установленных параметров (температуры, давления, скорости) обеспечивает полноту отделения взвешенных примесей. Однако обслуживание фильтр-прессов, особенно разгрузка их от отделившегося осадка, сопряжено с довольно трудоемкой ручной работой, выполняемой при относительно высокой температуре. Поэтому в промышленности ведутся поиски путей механизации разгрузки фильтров.

В настоящее время появились фильтры разнообразной конструкции, у которых механизирована выгрузка осадка. Имеются фильтры с горизонтальным и вертикальным расположением фильтрующих элементов.

Фильтрация на горизонтальных дисковых фильтрах

Схема устройства горизонтального дискового фильтра, известного как фильтр системы Фунда, показана на рис. 33.

Фильтрующая поверхность в нем образована горизонтальными дисками, насаженными на вертикальный вал. Выгрузка осадка, осевшего на фильтрующих дисках, происходит за счет центробежной силы, развивающейся при их вращении.

Горизонтальный дисковый фильтр имеет стальной цилиндрический корпус 1 с коническим усеченным днищем 11, перекрываемым задвижкой большого сечения 13 с пневматическим приводом. Сферическая крышка 6 соединяется с корпусом фланцами 8.

В центре аппарата находится вертикальный полый вал 9, на котором закреплены фильтрующие диски 2 диаметром 1,2 м, расстояние между дисками 40 мм.

В момент пуска фильтра открывают краны на патрубках 5 и 14. Через патрубок 14 в корпус аппарата поступает фильтруемый жир, а через патрубок 5 выходит вытесняемый воздух.

По заполнении фильтра кран на патрубке 5 закрывают, и жир начинает просачиваться через фильтрующую поверхность дисков 2. Фильтрат проходит в кольцевой коллектор полого вала 9 и выходит из аппарата через патрубок 15.

Постепенно на поверхности дисков скапливается отделяющийся при фильтровании осадок отработавших отбелных глин. По мере накопления осадка давление, под которым жир подается в фильтр, постепенно повышается, но не более чем до 0,4 МПа. Когда осевшего осадка образуется столько, что скорость фильтрования заметно уменьшается, фильтр останавливают на чистку, которую проводят следующим образом. Прекращают подачу в фильтр свежей суспензии, переключив операцию фильтрования на второй такой же фильтр. Через патрубок 12 из аппарата выпускают оставшуюся в нем суспензию в промежуточный резервуар, из которого ее возвращают на повторное фильтрование.

Отработавшие отбеливающие порошки представляют собой отход производства. Чем меньше в них остается жиров, тем меньше отходы и потери их на стадии отбеливания и фильтрования и экономичнее протекает процесс. Поэтому осадок отработавших отбеливающих порошков в самом фильтре обрабатывают с целью снижения остатка жира.

Для частичного обезжиривания осадка в фильтр через патрубок 7 подают острый водяной пар давлением 0,3—0,35 МПа. Пар отжимает часть жира, оставшегося в осадке. Его собирают отдельно и используют для технических целей.

Затем выгружают осадок, который после продувки паром содержит не более 15—20% жира и становится подвижным.

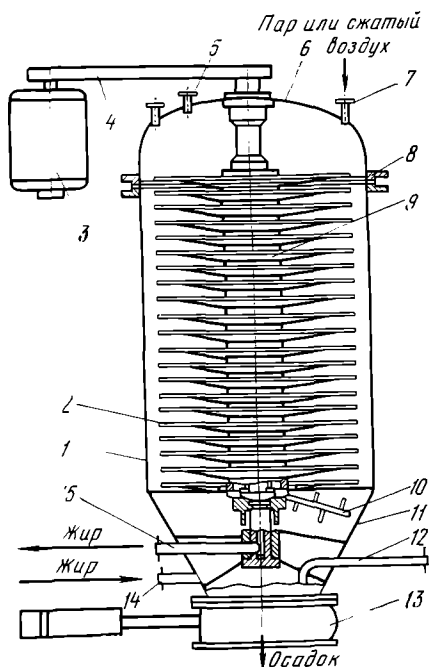


Рис. 33. Схема горизонтального дискового фильтра с механической выгрузкой осадка.

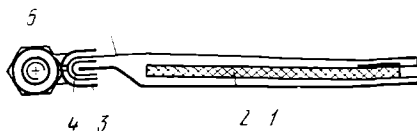


Рис. 34. Устройство фильтрующего диска.

В период выгрузки осадка включают электродвигатель 3, который через клиноремennую передачу 4 вращает вертикальный вал 9 с закрепленными на нем фильтрующими дисками. Развиваемая при этом частота вращения дисков составляет 5 с^{-1} .

Под действием развивающейся центробежной силы осадок сбрасывается с поверхности дисков и падает в коническое днище 11, из которого через задвижку 13 отводится в сборник. Вращающиеся ворошители 10 разрыхляют осадок и не дают ему образовать свод. После того как поверхность дисков освободится от осадка, фильтр снова готов к работе.

Производительность фильтра 250—400 кг/ч жира с 1 м^2 фильтрующих дисков.

Схема устройства фильтрующего диска показана на рис. 34. На металлический круглый лист 1 уложена металлическая подкладочная сетка 2, на которую помещают основную фильтрующую сетку специального плетения 6, изготовленную из тонкой нержавеющей проволоки с очень мелкими ячейками. Сетку скрепляют с листом натяжным замком 5, действующим через натяжное кольцо 3 с асбестовой прокладкой 4.

При работе на дисковых фильтрах устраняется трудоемкая операция выгрузки осадка и снижается остаток жира в отработавших отбеливающих порошках. Но в них сравнительно быстро изнашивается фильтрующая сетка. Поэтому в фильтрах этого типа, поставляемых СССР в последние годы, установлены сетки новой конструкции, которые, по данным выпускающей фирмы, имеют более длительный срок эксплуатации.

Фильтрация на вертикальных пластинчатых фильтрах

Схема вертикального пластинчатого фильтра приведена на рис. 35. Он состоит из вертикальных фильтрующих элементов 1, размещенных в цилиндрическом корпусе 2 со сферической крышкой 3, которая поднимается и опускается гидравлическим подъемником 5. Подъемник работает с помощью гидравлического насоса 8, который приводится в движение от индивидуального электродвигателя 7. На коническом днище 10 фильтра находится паровая рубашка 14. Разгрузочное отверстие при помощи специального механизма 11 закрывается люком 12. Через этот люк из фильтра удаляется отделившийся осадок отработавших отбеливающих порошков. Фильтруемая суспензия поступает через патрубок 13, фильтрат выходит через патрубок 15.

Фильтрующие элементы, представляющие собой плоские пластины, в верхней части фильтра закреплены на траверсе 4, а в нижней центральной трубкой соединены с коллектором 9 для фильтрованного жира. Осадок, накапливающийся на поверхности фильтрующих пластин, периодически сбрасывается вибратором 6, работающим от воздушного компрессора.

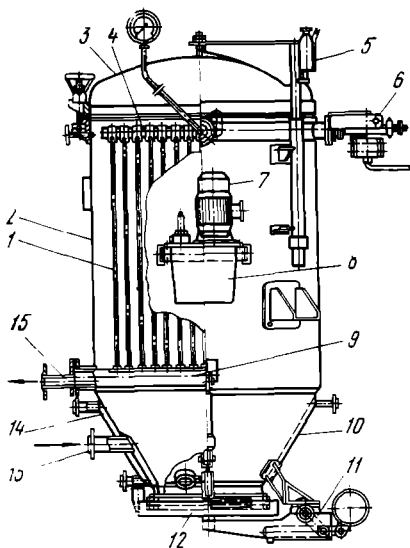


Рис. 35. Схема вертикального пластинчатого фильтра с механической выгрузкой осадка.

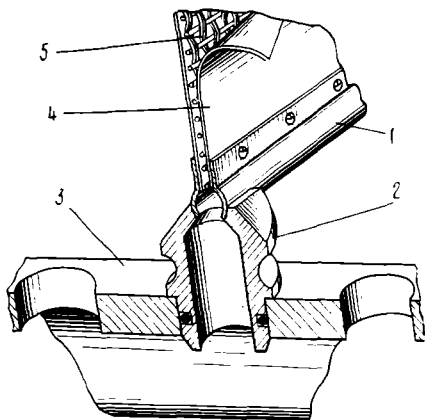


Рис. 36. Схема устройства фильтрующей пластины.

Схема устройства фильтрующих пластин показана на рис. 36. На жестком металлическом прямоугольном каркасе 1 расположена трехслойная сетка из нержавеющей стали. Внутренняя сетка 5 имеет грубое плетение, а обе наружные сетки 4 — очень тонкое плетение. Они образуют фильтрующую поверхность.

Фильтруемая суспензия подается под давлением в фильтр, жир проходит сквозь наружные фильтрующие сетки, стекает вниз и по переточному патрубку 2, находящемуся на вертикальной оси пластины, поступает в сборный коллектор 3.

Существенным отличием вертикальных пластинчатых фильтров является то, что перед началом очередного цикла на поверхности фильтрующих пластин создают так называемый дренажный слой из неорганических порошков сравнительно крупного помола, например трепела или каолина. В отличие от отбеливающих порошков они не обладают высокой адсорбционной способностью. Их действие заключается в том, что они образуют на поверхности фильтрующих элементов тонкий несжимающийся слой, который облегчает как фильтрование, так и отделение осадка.

При отбеливании жиров дренажирующие порошки вводят вместе с отбеливающими.

Работает вертикальный пластинчатый фильтр следующим образом. Фильтруемый жир поступает через патрубок 13 (см. рис. 35), заполняет фильтр и проходит через фильтрующие элементы. Фильтрованный жир стекает в сборный коллектор 9 и выходит из фильтра через патрубок 15.

В начальный период после включения фильтра в работу, пока на поверхности элементов не образовался небольшой слой из дренажирующих и отбеливающих порошков, фильтрат вытекает мутным, и его возвращают на повторное фильтрование. Когда вытекающий из патрубка 15 жир станет прозрачным, линию переключают на сборный резервуар для фильтрованного жира. Обычно для образования фильтрующего слоя достаточно 5—10 мин.

В начале работы фильтра, когда на поверхности фильтрующих элементов находится тонкий слой осадка, сопротивление фильтра небольшое. В этот период жир подается под давлением 0,15—0,20 МПа. По мере того как количество осадка увеличивается, сопротивление фильтра тоже увеличивается, и давление подаваемого жира повышают до 0,40—0,45 МПа, но не выше.

Продолжительность цикла фильтрования до остановки фильтра на чистку зависит от количества отделяемого осадка. Когда на поверхности фильтров образуется осадок толщиной примерно 10 мм (включая дренажный слой), аппарат останавливают на чистку.

Для средних условий работы расчетная продолжительность цикла 3—4 ч.

Перезаряжают фильтр следующим образом. Переключают фильтрование на второй подготовленный фильтр, а из остановленного фильтра выпускают оставшийся в нем жир. Затем проводят частичное обезжиривание осадка, продувая его на фильтрующих элементах последовательно сжатым воздухом и острым водяным паром по 20—40 мин. Давление воздуха и пара не должно превышать 0,40—0,45 МПа. Отжимаемый жир обычно используют для технических целей.

Частично обезжиренный осадок пневматическим вибратором сбрасывается с поверхности фильтрующих элементов. Для работы вибратора в него подают примерно 0,3 м³/мин воздуха давлением 0,4 МПа. Частота колебаний вибратора до 4 тыс. в минуту. При этом осадок полностью сбивается с поверхности фильтрующих элементов за 3—5 мин. Он падает и выводится из фильтра через нижний люк. После этого люк закрывают.

Периодически необходимо промывать ситчатую поверхность фильтров для удаления оседающих на ней примесей. После того как фильтрующую поверхность очистили от осадка, сетки промывают раствором 10—15%-ной едкой щелочи при закрытом люке и температуре 50—60°С в течение примерно 3 ч. Вместо едкой щелочи для промывки можно применить раствор тринатрийфосфата 10—15%-ной концентрации при температуре 80—90°С.

По окончании промывки раствор выпускают из фильтра, промывают его чистой водой до полного удаления раствора. Промывную воду спускают в очистную систему канализации, после чего фильтр готов к работе.

Средняя производительность пластинчатых фильтров в период фильтрования 250—300 кг жира в час с 1 м² фильтрующих пластин.

Для надежной работы пластинчатых фильтров необходимо обеспечить равномерное нанесение дренажного фильтрующего слоя на поверхность всех фильтрующих элементов, что требует известных навыков.

НОРМЫ ОТХОДОВ И ПОТЕРЬ ПРИ ОТБЕЛИВАНИИ И ФИЛЬТРОВАНИИ ЖИРОВ

Нормы отходов и потерь жиров при отбеливании и фильтровании зависят от количества отбеливающих порошков, введенных в жир.

Для средних расчетов приняты следующие нормы (в % к массе отбеливаемого жира):

отходы

$$O_{\text{ж}} = 0,4A;$$

потери

$$P_{\text{ж}} = 0,1A,$$

где A — количество отбеливающих порошков, %.

Эти нормы установлены для фильтрования отбеленных жиров на фильтр-прессах. При работе на фильтрах с механизированной выгрузкой осадка благодаря отжатию значительной части жира, поглощаемого отбеливающими глинами, отходы жира сокращаются примерно вдвое.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ОТБЕЛИВАНИЯ И ФИЛЬТРОВАНИЯ

Контроль заключается в том, что сравнивают цвет отбеленного жира с цветом неотбеленного, а также с цветом эталона, который готовят в лаборатории для данной партии жира. Кроме того, проверяют прозрачность жира после фильтрования и убеждаются в том, что в нем отсутствует взвесь отбеливающих порошков, попавших в жир в результате неудовлетворительной работы фильтров. Пробу обычно отбирают из сборного желоба фильтров или специального пробного краника при работе фильтров непрерывно-го действия.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРА ИЗ ОТРАБОТАВШИХ ОТБЕЛЬНЫХ ГЛИН

Отработавшие отбельные глины в зависимости от их вида и условий фильтрования содержат 20—40% сильно окрашенных жиров. Использование их сопряжено с определенными трудностями главным образом из-за плохой транспортабельности.

Одним из применяемых методов обработки отбельных глин является метод флотации.

Для обработки отбельных глин методом флотации используют автоклав с выпуклым днищем и крышкой вместимостью 6 м³. Он имеет паровую рубашку и механическую мешалку с частотой вра-

нения 0,8—1,0 с⁻¹. Для флотации в автоклав загружают 2000 л раствора кальцинированной соды 5%-ной концентрации и примерно 1,0—1,2 т отработавших отбелных глин, содержащих 40—50% жиров. Все это нагревают при перемешивании до температуры 110—115°С под давлением 0,20—0,25 МПа. После нагрева перемешивание продолжают 3—4 ч.

В результате взаимодействия кальцинированной соды с жиром образуется немного мыла, которое вытесняет жир с поверхности отбеливающих порошков.

Затем в обрабатываемую массу добавляют при перемешивании 1600 л кипящего 20%-ного раствора поваренной соли и продолжают перемешивание в течение 30 мин, после чего выключают мешалку и содержимое автоклава оставляют в покое на 6—8 ч.

После отстаивания в аппарате образуется три слоя: верхний—извлеченный жир, который отсасывают и направляют в сборный резервуар; средний—водный раствор кальцинированной соды и поваренной соли, который спускают в коробку и возвращают для вторичного использования, и нижний—обезжиренные отработавшие отбеливающие порошки, содержащие 2—4% жиров, их вывозят на свалку.

Отделившийся жир после дополнительной очистки можно использовать для выработки технического саломаса.

Одним из путей рационального использования отработавших отбелных глин является передача их предприятиям комбикормовой промышленности. На этих предприятиях отработавшие глины добавляют в некоторые виды комбикормов, при этом используют как жиры, так и минеральную часть глин.

По действующему ОСТу отработавшие отбелные глины должны содержать 25—40% жиров, кислотное число их не должно превышать 4 мг КОН. Продукт не должен иметь затхлого, прогорклого или другого постороннего запаха.

Отработавшие отбелные глины затаривают в плотные бочки, ящики, контейнеры и другую тару.

КОМБИНИРОВАННАЯ РАФИНАЦИЯ ВЫСОКОКИСЛОТНЫХ МАСЕЛ

Иногда на гидрогенизационные заводы поступают растительные масла с высокой начальной кислотностью. Щелочная рафинация таких масел является неэкономичной, так как сопровождается низким выходом рафинированного продукта и большими отходами жира в soapstock.

Главной задачей очистки высококислотных растительных масел перед гидрогенизацией является удаление из них примесей, являющихся катализаторными ядами, в первую очередь фосфатидов, госсипола и продуктов его превращений (в хлопковом масле), а также белковых и слизистых соединений.

Для очистки высококислотных масел Всесоюзным научно-исследовательским институтом жиров разработан комбинированный метод (его иногда называют бесщелочным методом рафинации), в котором главное значение имеют гидратация и последующее отбеливание.

Сначала масло гидратируют водой для удаления основной массы фосфатидов. Оставшиеся фосфатиды разрушаются крепкой фосфорной кислотой. Остальные примеси, в том числе большинство красящих веществ, удаляются отбеливанием.

Гидратацию высококислотных подсолнечного или соевого масел проводят в аппарате периодического действия, например в описанном выше нейтрализаторе.

В нагретое до температуры 55—60°С масло добавляют при перемешивании 1,5—2,0% умягченной воды или конденсата. После того как в масле становятся заметными хлопья отделяющихся фосфатидов, его оставляют в этом же аппарате для отстаивания на 1,5—2 ч.

При отстаивании на коническом дне аппарата оседает фосфатидная эмульсия, которую осторожно сливают в приемник, откуда она направляется для дальнейшего использования.

Оставшееся в аппарате масло подвергают глубокой сушке при температуре 115—125°С при остаточном давлении не более 4 кПа. После высушивания в масле должно остаться минимальное количество влаги — не более 0,03% (желательно меньше). Влага, остающаяся в масле, при последующей обработке его фосфорной кислотой разбавляет ее и тем самым снижает эффективность воздействия кислоты на примеси.

Концентрированную фосфорную кислоту добавляют в масло, нагретое до температуры 55—65°С, в количестве 1,0—1,5 кг на 1 т. Кислоту необходимо добавлять постепенно путем равномерного разбрызгивания в течение 5—10 мин. После добавления всей кислоты содержимое аппарата перемешивают в течение 30—40 мин, за это время заканчивается реакция взаимодействия фосфорной кислоты с примесями, в первую очередь с оставшимися в нем фосфатидами. Затем в масло через разбрызгиватель добавляют 2—4% умягченной воды и все перемешивают в течение 10—15 мин. Для отделения водного слоя, в который переходят разрушившиеся примеси, масло оставляют для отстаивания на 1—2 ч. В результате отстаивания образуются два четко разделяющихся слоя: внизу водный слой, над ним очищенное масло. Водный слой спускают в приемник, а отстоявшееся масло, в котором остается не более 0,2% влаги, подвергают дальнейшей обработке.

Если между маслом и водным слоем образуется обширный эмульсионный слой, это указывает на то, что нарушен режим работы — не выдержана температура масла, плохо разбрызгивались фосфорная кислота и промывная вода. Эмульсия может образоваться и в том случае, если перед обработкой фосфорной кислотой недостаточно тщательно была проведена гидратация масла водой.

Обработку масла фосфорной кислотой можно проводить в кислотостойком реакторе, снабженном механической мешалкой, паровой рубашкой и системой для тонкого разбрызгивания кислоты и промывной воды. Не допускается работа в аппаратах из обычной стали (Ст. 3) во избежание коррозии металла фосфорной кислотой.

После спуска нижнего слоя масло промывают умягченной водой или конденсатом. Промывные воды спускают через жирословушку в очистную систему промышленных стоков.

Промытое масло подвергают сушке при таком же режиме, как и после гидратации. В высушенное масло добавляют 10—15 кг/т отбеленных глин.

Отбеливание и фильтрование на фильтр-прессах ведут по режиму, описанному выше. После обработки фосфорной кислотой и отбеливания остаток фосфорсодержащих веществ в масле не превышает 0,05%.

Очищенное таким образом высококислотное масло подвергают гидрогенизации периодическим или непрерывным методом по режиму, описанному в гл. 10.

Отходы масла при комбинированном методе составляют 4—5 кг/т, при отбеливании — 4—6, безвозвратные потери — 1—2 кг/т. Таким образом, отходы и потери при комбинированном методе очистки значительно ниже, чем при щелочной рафинации высококислотных масел.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На каком принципе основан метод осветления жиров отбеливающими порошками?
2. Каким требованиям должны отвечать отбеливающие порошки промышленного назначения?
3. Как следует готовить жиры к отбеливанию? Как влияет на отбеливание присутствие в жире примесей и влаги?
4. Как действует на жир в процессе отбеливания кислород воздуха? Почему отбеливание жиров, как правило, ведут под вакуумом?
5. Как отражается на качестве отбеливаемого жира слишком длительный контакт с отбеливающими порошками?
6. Какие типы отбеливающих аппаратов применяют на предприятиях?
7. На каком принципе основан процесс фильтрования?
8. Как влияют на качество фильтруемого жира температура и давление, с которыми жир поступает на фильтрование?
9. Какие типы тканей применяют для фильтрования жиров на фильтр-прессах?
10. Для чего в некоторых фильтрах применяют дренажный слой?
11. На каком принципе основана механизированная выгрузка осадка в дисковых фильтрах?
12. На каком принципе основана механизированная выгрузка осадка в пластинчатых фильтрах?
13. Для чего перед выгрузкой осадка с фильтров производится их частичное обезжиривание?
14. Как производят извлечение жиров из отработавших отбеленных глин?
15. Каким требованиям должны отвечать отработавшие отбеленные глины, передаваемые комбикормовым предприятием?

Глава 7. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Сырьем для производства гидрированных жиров и жирных кислот является также и водород. Гидрогенизационный завод, вырабатывающий 200 т в сутки саломаса, расходует ежедневно 13—15 тыс. м³ водорода.

Водород, как правило, производится в водородных (газовых) цехах гидрогенизационных заводов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

Водород — один из самых распространенных на земле химических элементов. Вода содержит около 11% масс. связанного водорода. В природном газе содержится примерно 25% связанного водорода.

Водород (H₂) представляет собой легкий газ без запаха и цвета, плотность его при температуре 0°С и давлении 0,1 МПа 0,09 кг/м³. Водород примерно в 14,5 раза легче воздуха. Попадая в помещение, он поднимается кверху и, если отсутствует вытяжка, накапливается под перекрытием.

Водород сравнительно легко растворяется в жирах и маслах. С повышением температуры растворимость его повышается, о чем свидетельствуют следующие данные:

Температура, °С	30	50	80	100	150
Растворимость водорода, м ³ /т масла	0,046	0,054	0,067	0,078	0,102

Из этих данных следует, что, например, в саломасе, отфильтрованном от катализатора при температуре 120—150°С, растворено приблизительно на каждую тонну фильтрата 100 л водорода. Поскольку при охлаждении саломаса растворимость водорода снижается, в верхних частях резервуаров для саломаса может накапливаться водород. Поэтому закрытые резервуары для саломаса должны иметь вытяжные трубы, сообщающиеся с атмосферой.

Растворимость водорода в воде зависит от температуры и давления. При атмосферном давлении и температуре 20—40°С в 1 м³ воды растворяется 0,018—0,016 м³ водорода. С повышением давления растворимость водорода в воде несколько возрастает. Так, при давлении 2,5 МПа и при температуре 20—40°С в 1 м³ воды растворяется примерно 0,4 м³ водорода.

Следовательно, при промывке водорода водой при атмосферном давлении и температуре около 30°С каждый 1 м³ промывной воды уносит с собой примерно 17 л растворенного водорода.

В обычном состоянии молекулярный водород малоактивен. Его способность вступать в химические реакции возрастает при нагревании, под действием освещения, электрической искры или электрического разряда, в момент выделения из химических соединений и особенно в присутствии катализаторов химических реакций.

Увеличение активности молекулярного водорода при интенсивном освещении, воздействии электрической искры или шероховатых металлических поверхностей может привести к взрыву смесей водорода с кислородом, в том числе с кислородом воздуха. В обычном состоянии водород загорается лишь при интенсивном нагревании струи газа или поджигании, так как температура самовоспламенения водорода высока 510°C . Но при контакте водородо-воздушных или водородо-кислородных смесей с поверхностью железа, никеля или некоторых других металлов достаточно лишь незначительного местного нагревания газовой смеси, чтобы произошел взрыв.

Взрывы водородо-воздушных смесей происходят и при контакте их с поверхностями, на которых накапливается электричество (электрические заряды), а также при появлении искр.

Смеси водорода с кислородом или воздухом взрывоопасны при различных концентрациях водорода. Для водородо-воздушных смесей нижний предел концентрации водорода, при которой может произойти взрыв, составляет 4,1%, а верхний предел — 74,2%. Следовательно, взрывоопасными являются смеси водорода с воздухом, содержащие от 4,1 до 74,2% водорода.

Технический (неосушенный) водород обычно содержит некоторое количество водяного пара. Содержание водяного пара в газе, насыщенном влагой, увеличивается с повышением температуры, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные.

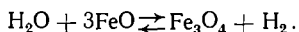
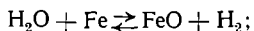
Температура, $^{\circ}\text{C}$	Содержание водяного пара в 1 м^3 насыщенного влагой газа, г	Объем сухого газа в 1 м^3 насыщенного влагой газа, м^3
0	4,9	0,994
5	6,8	0,992
10	9,4	0,988
15	12,9	0,983
20	17,4	0,977
25	23,1	0,969
30	30,4	0,959
35	39,7	0,945
40	51,2	0,927

Наличие воды в водороде ухудшает условия гидрирования, так как вода, попадая с водородом в автоклавы для гидрирования, вступает в реакцию гидролиза жиров, в результате чего повышается кислотное число вырабатываемого саломаса, что ухудшает его качество и увеличивает отходы при рафинации. Поэтому на гидрогенизационных заводах проводятся меры по снижению содержания влаги в водороде. Наиболее эффективным является охлаждение водорода, поступающего в автоклавный цех. Например, при охлаждении водорода с 30 до 5°C содержание влаги в 1 м^3 водорода снижается с 30,4 до 6,8 г, или в 4,5 раза. Методы осушки водорода описаны в гл. 10.

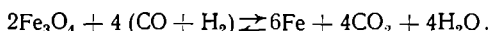
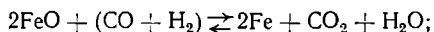
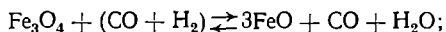
Среди многих методов получения водорода промышленного применения в масло-жировой промышленности получили следующие методы: железопаровой, конверсионный и электролизом воды.

ПРИНЦИП ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЖЕЛЕЗОПАРОВЫМ МЕТОДОМ

Этот метод основан на свойстве воды (водяного пара) при контакте с раскаленным металлом, например железом, окислять его с одновременным образованием водорода, который собирают в газогольдеры. Происходящие при взаимодействии воды с железом реакции можно изобразить следующими уравнениями:



Оксиды железа, потерявшие способность далее окисляться водой, для продолжения реакции необходимо восстанавливать до металлического железа. Восстановление проводят так называемым газом-восстановителем (водяной газ), представляющим собой смесь, содержащую 50% водорода и 50% окиси углерода. При воздействии водяного газа оксиды железа восстанавливаются до металлического железа, тогда как компоненты водяного газа окисляются до воды и двуокиси углерода. Протекающие реакции можно представить следующими уравнениями:



Восстановленное железо вновь используется для получения водорода из водяного пара. Таким образом, железо в данном случае используется многократно, циклически: цикл окисления железа с образованием водорода из воды чередуется с циклом восстановления железа газом-восстановителем с образованием двуокиси углерода и воды.

В настоящее время железопаровой метод постепенно вытесняется конверсионным и электролитическим (преимущественно) методами.

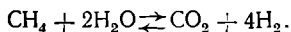
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

Конверсией называется процесс переработки газов с целью изменения их состава. Для получения водорода конверсионным методом чаще всего используют природный газ, основным компонентом которого является простейший углеводород—метан (CH_4). Природный газ месторождений СССР содержит 95—99% метана.

Метан не имеет запаха и цвета. Специфический запах ему придают примеси, в основном серосодержащие соединения, концентрация которых колеблется в пределах до 180 мг/м³.

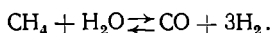
Химические основы процесса конверсии

Получение водорода из природных газов при взаимодействии с водяным паром в присутствии катализатора заключается в окислении метана

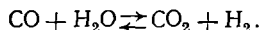


Из приведенного химического уравнения видно, что для полного превращения метана в водород и двуокись углерода теоретически необходимы два объема водяного пара на каждый объем углеводорода и при этом образуются четыре объема водорода. В действительности процесс взаимодействия углеводородов с водяным паром состоит из двух последовательных химических стадий.

На первой стадии из метана и водяного пара образуются окись углерода и водород



Вторая стадия заключается в дальнейшем окислении окиси углерода в двуокись углерода



Чтобы добиться максимального превращения метана в водород и двуокись углерода и, следовательно, свести к минимуму содержание в полученном газе примесей окиси углерода и метана, каждую из этих стадий необходимо проводить при определенном режиме. Оказалось, что для каждой стадии существуют свой наиболее эффективный катализатор конверсии, определенные температурные интервалы и соотношения между газом и водяным паром, обеспечивающие наибольшую степень конверсии сырья и максимальную скорость реакции.

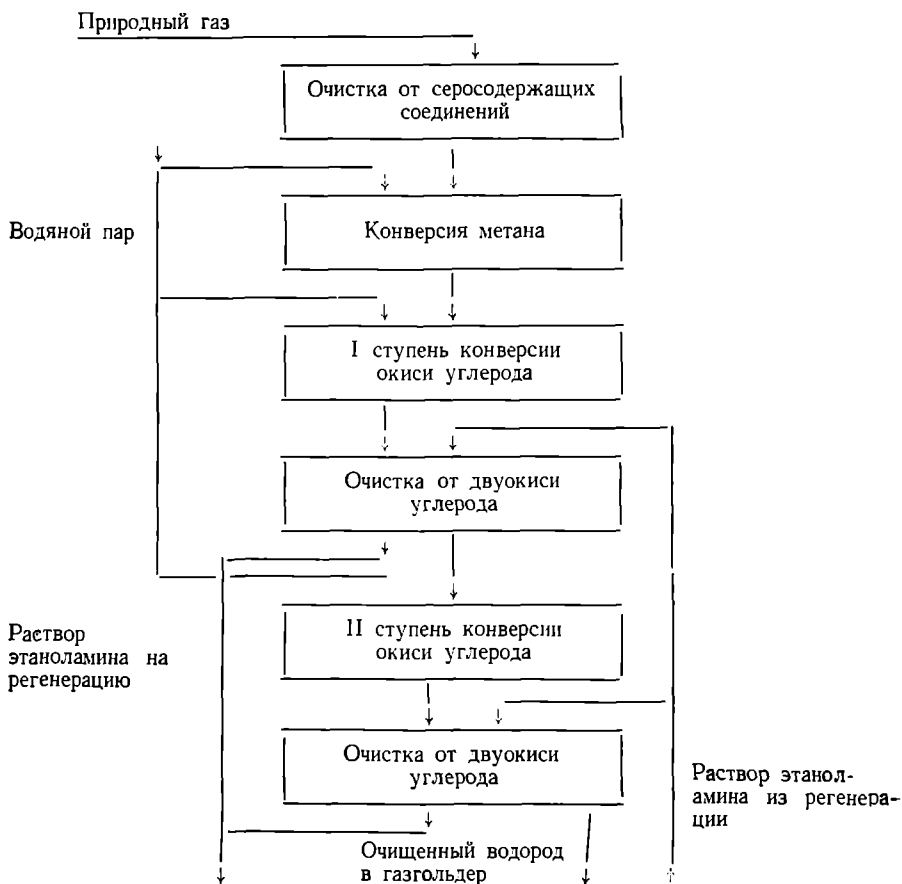
Поэтому паровую конверсию природного газа в настоящее время предпочитают проводить не в одну, а в две последовательные химические стадии, выбирая оптимальный режим для каждой из них.

Технологические операции получения водорода конверсионным методом

Из приведенных выше уравнений химических реакций конверсии видно, что в получаемый водород переходят значительные количества двуокиси углерода. Кроме того, в нем остаются примеси углеводородов, азота, кислорода и других соединений. Наконец, в самом природном газе, как уже отмечалось, содержатся соединения серы, которые отравляют катализаторы конверсии и должны быть удалены из сырья.

Поэтому современная промышленная схема получения водорода конверсионным методом включает четыре основные технологические операции: очистку природного газа от серосодержащих

соединений, конверсию углеводов до окиси углерода и водорода (первая стадия конверсии), конверсию окиси углерода в двуокись углерода и водород (вторая стадия конверсии), очистку водорода от примесей. Ниже приведена принципиальная схема получения водорода конверсионным методом.



За последние 10—15 лет технология получения водорода конверсионным методом коренным образом усовершенствована. Использование новых катализаторов конверсии, новых методов очистки газов от примесей и т. д. позволило создать конверсионные установки различной мощности, способные вырабатывать водород высокой степени чистоты. При этом себестоимость производства водорода конверсионным методом является наиболее низкой. Учитывая это, можно ожидать, что в перспективе конверсионный метод получения водорода будет более широко использоваться и на гидрогенизационных заводах.

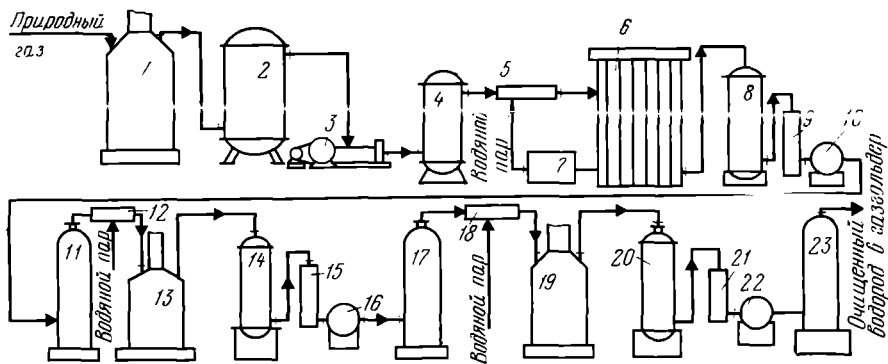


Рис. 37. Аппаратурно-технологическая схема получения водорода конверсионным методом.

Аппаратурно-технологическая схема получения водорода конверсионным методом приведена на рис. 37.

Из магистрального трубопровода природный газ поступает в газораспределительный пункт предприятия. Здесь его давление автоматически снижают до 0,20—0,25 МПа, после чего газ подогревают до температуры 400—450°С в змеевиковом подогревателе 1 за счет сжигания части природного газа.

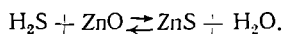
Количество газа, поступающее из газораспределительного пункта в технологический трубопровод, измеряется расходомером или газовым счетчиком ротационного типа. Температуру нагретого газа автоматически поддерживают в заданном интервале путем регулирования количества газа, сжигаемого в горелках змеевикового подогревателя.

Очистка природного газа от серосодержащих соединений. Очистка производится в десульфуризаторах 2 (см. рис. 37). Это вертикальные цилиндрические аппараты, на полках которых находится слой адсорбента — поглотителя серосодержащих соединений. На отечественных заводах применяется адсорбент, разработанный Государственным институтом азотной промышленности. Один из применяемых типов адсорбентов содержит 90—95% окиси цинка, 0,11% окиси меди, до 1,5% графита, 3—8% влаги и т. д. и представляет собой гранулы диаметром 4—5 мм, высотой 3—4 мм. Поглотитель способен удерживать серу в количестве 20—25% от собственной массы. Одни марки поглотителя эффективно работают при температуре около 400°С, другие — при температуре около 300°С.

Поглотители эффективно работают 1—1,5 года, после чего их выгружают. Регенерация отработавших поглотителей осуществляется на химических предприятиях.

Очистка газа основана на химическом взаимодействии оксидов цинка и меди с серосодержащими веществами. Например, по-

глошение сероводорода (H_2S) оксидом цинка может быть представлено следующим уравнением:



Применение поглотителей снижает содержание соединений серы в природном газе почти до $1\text{--}3 \text{ мг/м}^3$, что обеспечивает длительную работу катализаторов конверсии газа.

Для повышения эффективности очистки к природному газу добавляют примерно 10% водорода.

Первая стадия конверсии. Очищенный в десульфуризаторах природный газ компрессором 3 через ресивер 4 (см. рис. 37) подают в смеситель 5, в котором он смешивается с водяным паром.

Теоретически для полного окисления одного объема метана в водород и окись углерода требуется один объем водяного пара. Однако на практике для достижения максимальной степени конверсии природного газа и предотвращения отложения углерода на поверхности катализатора расход пара приходится значительно увеличивать. В производственных условиях соотношение между природным газом и водяным паром поддерживают в пределах от $1:3$ до $1:3,5$ (иногда и выше). Подача пара в смеситель 5 автоматически регулируется расходомером. Давление водяного пара на входе в смеситель поддерживается на уровне $0,3 \text{ МПа}$. Пар поступает из котельной или из котла-утилизатора 7.

Известны смесители различных конструкций. Один из типов смесителей, установленный на газовом заводе Саратовского жирового комбината, представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат объемом $0,5 \text{ м}^3$, длиной $3,5 \text{ м}$ и диаметром $0,46 \text{ м}$.

Из смесителя 5 парогазовая смесь направляется прямо в трубчатую печь 6 на конверсию или предварительно проходит через подогреватель, в котором температура ее повышается до $450\text{--}550^\circ \text{C}$.

Отходящие из трубчатой печи топочные газы через дымоход, находящийся в нижней части печи, поступают в паровой котел-утилизатор 7, где используются для производства водяного пара, идущего на конверсию. При этом температура топочных газов снижается с $600\text{--}700$ до $200\text{--}250^\circ \text{C}$. Использование тепла топочных газов повышает экономичность производства водорода.

Вторая стадия конверсии. После первой стадии конверсии на никелевом катализаторе в конвертированном газе содержатся водород, водяной пар, до $1,0\%$ углеводородов, до 15% (об.) окиси углерода и другие газообразные примеси. Чтобы снизить содержание окиси углерода в конвертированном газе и одновременно повысить в нем содержание водорода, газ после первой стадии конверсии направляют на вторую стадию, которая в свою очередь разделяется на две или три ступени конверсии с промежуточной очисткой конвертируемого газа от двуокиси углерода.

В схеме (рис. 37) предусматриваются три ступени конверсии окиси углерода.

На первую ступень газ из трубчатой реакционной печи 6 поступает в конвертор 8. Выходящий из него газ охлаждается в теплообменнике 9 и холодильнике 10, после чего направляется на очистку от двуокиси углерода в скруббер-абсорбер 11. Здесь газ очищается в результате орошения его 18—20%-ным раствором этаноламина при 35—38° С.

Выходящий из скруббера-абсорбера 11 очищенный от двуокиси углерода газ смешивают с водяным паром в смесителе 12. Полученную парогазовую смесь подогревают до 450° С в газоподогревателе 13 и направляют на вторую ступень конверсии в конвертор 14.

Прошедший вторую ступень конверсии газ охлаждают в теплообменнике 15 и холодильнике 16 и вновь очищают от накопившейся двуокиси углерода раствором этаноламина в скруббере 17.

Далее в зависимости от чистоты полученного водорода, в частности от содержания окиси углерода, газ направляют либо в сборный газгольдер, либо на третью ступень конверсии. При этом газ пропускают через смеситель 18, в котором к нему добавляется водяной пар, и газоподогреватель 19 и направляют в конвертор третьей ступени 20.

Выходящий газ охлаждается в теплообменнике 21 и холодильнике 22, после чего подается на заключительную операцию очистки водорода от двуокиси углерода в скруббер-абсорбер 23.

Конверсия природного газа может осуществляться под низким или повышенным давлением. Реактор низкого давления работает при давлении газа 0,17—0,20 МПа. Реактор (рис. 38) представляет собой вертикальную трубу 1 из жаропрочной стали высотой 5—8 м, наружным диаметром 150—170 мм и толщиной стенки 6—8 мм. Внутри реактора находится решетка 3, на которой размещен слой катализатора 2. Решетка поддерживается стойкой 4. В нижней части реактора расположен изоляционный материал 5. Группа параллельно работающих трубчатых вертикальных реакторов объединяются в одну трубчатую печь. Так, например, печь, работающая на Саратовском жировом комбинате, состоит из 22 реакторов, расположенных в два ряда, по одиннадцать труб в каждом.

Парогазовая смесь поступает в верхнюю часть реакторов по двум коллекторам. Равномерное распределение газовой смеси обеспечивается диафрагмами, установленными на каждом реакторе. Потоки получаемого конвертированного газа выходят из реакторов через патрубки 6 и сводятся в два нижних коллектора, по которым газ направляется на дальнейшую переработку.

Для обогрева и теплоизоляции трубчатая печь заключена в камеру из огнеупорного кирпича. В верхней части камеры между реакторами установлены газовые горелки, пламя которых направлено вниз. Движение конвертируемого газа по слою катализатора внутри каждого реактора и движение топочных газов в межтрубном пространстве имеют одинаковое направление. Такие трубчатые печи в технике называют прямоточными.

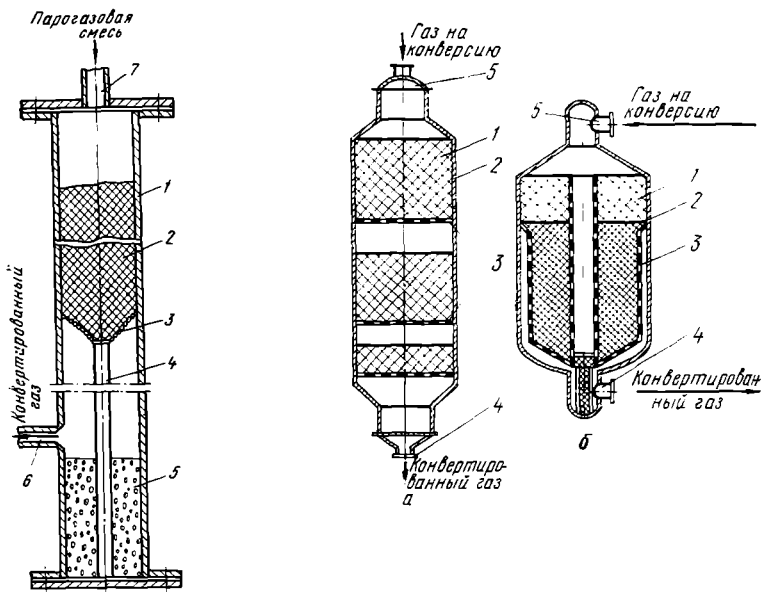


Рис. 38. Схема трубчатого реактора для конверсии природного газа.

Рис. 39. Схема аппаратов конверсии окиси углерода водяным паром: а — полочного типа; б — радиального типа.

Режим работы газовых горелок устанавливается таким, чтобы в реакциюную зону, заполненную катализатором, поступала парогазовая смесь температурой примерно $600\text{--}650^\circ\text{C}$. На выходе из реакционной зоны конвертированный газ имеет температуру $750\text{--}850^\circ\text{C}$.

На первой стадии конверсии природного газа в качестве катализатора используют никель, осажденный на носителе — окиси алюминия.

Невосстановленный никелевый катализатор конверсии содержит $6\text{--}10\%$ закиси никеля и $90\text{--}94\%$ окиси алюминия. Катализатор изготавливается в виде цилиндров или колец диаметром $14\text{--}21$ мм, высотой $14\text{--}22$ мм и внутренним диаметром отверстия (для катализатора в виде колец) $3\text{--}4$ мм. При нормальных условиях эксплуатации срок службы этого катализатора не менее 6 лет.

В каждый трубчатый реактор загружают примерно 170 кг катализатора, заполняя его в среднем на 80% . Общая масса катализатора в трубчатой печи составляет $3,8\text{--}4,0$ т. После загрузки катализатора реакторы продувают инертным газом, а затем катализатор восстанавливают водородом. Полное восстановление катализатора происходит в процессе конверсии за счет образующегося водорода.

Конверсию окиси углерода водяным паром проводят в конверторах различных конструкций, в том числе полочного

и радиального типа (рис. 39). Конвертор полочного типа (рис. 39, а) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат 2 диаметром 2,1 м и высотой около 6 м. На горизонтальные решетчатые полки 3 конвертора слоями по 0,55—0,60 загружают примерно 9 т катализатора 1.

Конверсия газовой смеси с относительно высоким начальным содержанием окиси углерода осуществляется на высокотемпературных железных катализаторах, содержащих 89—90% окиси железа и 7—8% окиси хрома, а также другие компоненты и представляющих собой гранулы диаметром 4—5 мм и длиной 5—20 мм.

Парогазовая смесь температурой 400—450°С под небольшим избыточным давлением (примерно в 0,07 МПа) поступает в верхнюю часть конвертора через патрубок 5, а конвертированный газ выходит из его нижней части через патрубок 4. Так как реакция окисления окиси углерода в двуокись углерода протекает со значительным выделением тепла, в конверторе имеются трубы, через которые в газовую смесь добавляют водяной пар или конденсат. Пар охлаждает смесь и удерживает таким образом температуру конверсии на оптимальном уровне — 415—430°С.

В конверторе радиального типа (рис. 39, б) катализатор 1 размещается не на решетках, а в корзине 3, помещенной внутри корпуса аппарата 2. Конвертируемая парогазовая смесь также поступает через патрубок 5 и выходит из реактора через патрубок 4.

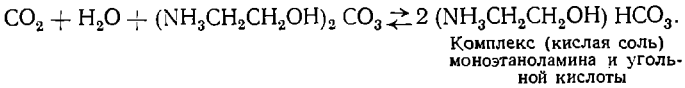
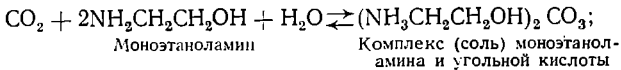
Во время работы конвертора необходимо строго выдерживать температуру процесса. При перегреве катализатора он изменяет свою структуру, разрушается и теряет активность. При быстром повышении температуры в реакторе гранулы катализатора растрескиваются, что также снижает производительность конвертора.

Для обеспечения объемного соотношения между паром и газом, равного примерно 1/1, в конвертированный на первой стадии природный газ впрыскивают дополнительное количество водяного пара или конденсата, при этом температура парогазовой смеси снижается до 400—420°С.

Процесс конверсии на второй и третьей ступенях проводится в конверторах той же конструкции, как и на первой ступени, но меньших размеров (диаметр 1,8 м, высота 3,8 м). Так, например, в конверторе 14 (см. рис. 37) на трех решетчатых полках размещают примерно 4,8 т катализатора конверсии. Катализатор и параметры процесса такие же, как и на первой ступени конверсии.

В СССР разработаны новые катализаторы конверсии окиси углерода, позволяющие проводить этот процесс при более низких температурах (150—250°С) и обеспечивающие более высокую степень конверсии. Благодаря этому конверсия на новых катализаторах осуществляется в две ступени и без промежуточной очистки конвертируемого газа от двуокиси углерода. Очистка полученного водорода от двуокиси углерода, окиси углерода и других примесей производится лишь после завершения процесса конверсии. Это значительно упрощает технологию получения водорода конверсионным методом.

Очистка газа от двуокиси углерода. Химическая реакция конверсии окиси углерода в двуокись углерода является обратимой, т. е. конверсия прекращается, когда достигается равновесие между исходными веществами и продуктами реакции. Этому равновесию соответствует степень превращения окиси углерода в двуокись углерода, равная примерно 90%. Чтобы оставшуюся часть окиси углерода подвергнуть дальнейшей конверсии, необходимо конвертируемый газ, по крайней мере частично, освободить от двуокиси углерода. Для этого в производственной практике широко используется обработка газовых смесей растворами этаноламинов, в частности моноэтаноламина. Этот химический продукт хорошо растворяется в воде и энергично связывает двуокись углерода:



При последующем нагревании раствора полученные комплексы распадаются с выделением двуокиси углерода. Таким образом регенерируют моноэтаноламин, и его раствор, освобожденный от ранее поглощенной двуокиси углерода, вновь используется для очистки газа.

Скруббер-абсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 1,2 м и высотой около 17 м, на трех горизонтальных полках которого уложена насадка из керамических колец размером 50×50 мм. Газ поступает в скруббер-абсорбер снизу и, поднимаясь вверх, интенсивно орошается вытекающим из форсунок раствором этаноламинов. Из нижней части скруббера-абсорбера часть раствора этаноламинов возвращается на его орошение, а меньшая часть направляется на регенерацию.

В верхней части скруббера-абсорбера поднимающийся газ дополнительно промывается водой для удаления увлеченных капель этаноламинов, после чего его направляют на конверсию окиси углерода.

Регенерация раствора этаноламинов. В промышленной многоступенчатой схеме конверсии окиси углерода в двуокись углерода свежий раствор этаноламинов (в том числе после регенерации) насосами подается противотоком на вторую и третью ступени очистки газа от двуокиси углерода. Пройдя через соответствующие скрубберы-абсорберы, раствор этаноламинов, содержащий некоторое количество поглощенной двуокиси углерода, собирается в сборнике, а затем подается в абсорбер первой ступени очистки газа, в котором концентрация двуокиси углерода наиболее высока. Здесь раствор этаноламинов донасыщается двуокисью углерода, после чего его направляют на регенерацию. Таким образом, очищаемый газ и раствор этаноламинов взаимодействуют в противо-

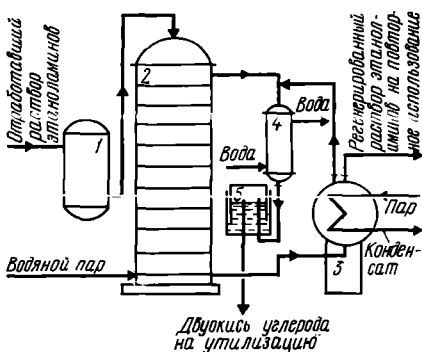


Рис. 40. Аппаратурно-технологическая схема регенерации этаноламинов.

около 16 м, внутри которых расположен 21 ряд колпачковых тарелок. Отработавший раствор этаноламина поступает в сборник 1, из которого переходит в верх колонны 2. Здесь происходит его регенерация. Стекая вниз с одной тарелки на другую, раствор этаноламинов постепенно нагревается до температуры 100—110° С поднимающимися кверху потоками водяного пара и двуокиси углерода. При нагревании до указанной температуры происходит разложение комплексов этаноламина с выделением двуокиси углерода

Из колонны 2 раствор этаноламина поступает в аппарат-кипятильник 3, в котором он нагревается глухим паром до температуры 120—130° С с целью полного выделения двуокиси углерода. Регенерированный раствор этаноламинов охлаждается до температуры 35—40° С и возвращается на третью ступень очистки газа от двуокиси углерода.

Смесь водяного пара и двуокиси углерода из верхней части колонны (а также из аппарата-кипятильника) поступает на охлаждение в теплообменник-холодильник 4, где водяной пар конденсируется, а двуокись углерода отводится в специальный газгольдер 5 и далее утилизируется.

Для снижения расхода тепла и охлаждающей воды на регенерацию раствора этаноламина предусмотрены соответствующие теплообменники, использующие физическое тепло всех реагирующих веществ.

Пуск и остановка трубчатой печи

Пуск трубчатой печи. После заполнения трубчатого реактора катализатором (примерно на 80% его высоты) начинают просушку печи, поочередно включая обогревающие горелки. Образующиеся дымовые газы, проходя по своему тракту, просушивают кладку печи и постепенно нагревают трубчатые реакторы. В начальный период нагрева установки температуру дымовых газов постепенно увеличивают по несколько градусов в час.

Когда температура катализатора достигнет примерно 150°C в верхней части трубчатых реакторов и $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ в нижней части, в них подают очищенный инертный газ со скоростью $300\text{--}350\text{ м}^3/\text{ч}$. Инертный газ представляет собой смесь азота и двуокиси углерода (около 12%). Он не должен содержать кислород, а содержание окиси углерода не должно превышать 0,5%. Газ предварительно нагревают до температуры 120°C . После подачи инертного газа, защищающего катализатор от сильного окисления и спекания, нагрев печи увеличивают примерно на 30°C в час, но не более.

При повышении температуры катализатора в нижней части трубчатых реакторов до $480\text{--}530^{\circ}\text{C}$ одновременно с инертным газом в них начинают подавать перегретый водяной пар со скоростью 100 кг/ч . Постепенно количество подаваемого водяного пара увеличивают до уровня, соответствующего заданной производительности установки. Перед началом подачи пара необходимо проверить температуру газов на выходе из трубчатых реакторов. Она не должна быть ниже 130°C во избежание увлажнения (и разрушения) находящегося в трубах катализатора.

Смесь инертного газа с перегретым водяным паром поступает в трубчатые реакторы до тех пор, пока температура в их нижней части не достигнет $720\text{--}730^{\circ}\text{C}$, а температура парогазовой смеси на входе в трубчатые реакторы повысится до $315\text{--}320^{\circ}\text{C}$. Затем проверяют отсутствие кислорода в выходящей газовой смеси и переключают печь на конверсию природного газа. Для этого постепенно сокращают подачу инертного газа и увеличивают подачу очищенного природного газа. Наконец, полностью прекращают поступление инертного газа, заменяя его требуемым количеством природного газа, и переводят трубчатую печь на работу в нормальном режиме конверсии.

Остановка трубчатой печи. Остановку трубчатой печи производят в случае необходимости замены отработавшего катализатора и для ремонта. Для этого, уменьшая расход топливного газа на форсунки, постепенно снижают температуру дымовых газов и конвертированного газа. Одновременно постепенно снижают производительность трубчатой печи. Для этого сначала уменьшают подачу очищенного природного газа, а затем подачу пара. При снижении температуры в трубчатых реакторах до 700°C подачу конвертированного газа на следующие ступени конверсии окиси углерода прекращают, останавливая эти конвертеры (после продувки инертным газом). В этот период конвертированный газ из трубчатой печи утилизируют как топливо или сбрасывают в атмосферу.

Когда температура в печи снизится до $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$, подачу природного газа в реакторы прекращают, заменяя его инертным газом. При достижении в верхней части трубчатых реакторов температуры порядка $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ прекращают подачу и перегретого водяного пара. После этого продолжают циркуляцию инертного газа до тех пор, пока температура дымовых газов на выходе из

Неполадки	Причины	Способы устранения
Увеличение в газе, подаваемом на конверсию, содержания остаточной серы (более 3 мг/м ³)	Недостаточный нагрев газа в газоподогревателе Недостаточная подача водорода	Отрегулировать нагрев до температуры 420°C Довести подачу водорода до 10% объема природного газа Заменить катализатор
Увеличение содержания метана в получаемом водороде	Плохо работает катализатор-поглотитель Недостаточный нагрев трубчатых реакторов	Проверить оптическим пирометром нагрев трубчатых реакторов и его равномерность, отрегулировать работу горелок
Увеличение содержания окиси углерода (свыше 0,6%) в получаемом водороде	Нарушение соотношения пар — газ Отравление катализатора конверсии сернистыми соединениями	Отрегулировать подачу газа и водяного пара Остановить установку, заменить катализатор в колонне сероочистки (если требуется) и катализатор в трубчатых реакторах То же
Одновременное увеличение содержания остаточного метана и окиси углерода в получаемом водороде	Нарушение температурного режима работы конверторов окиси углерода первой и второй ступени Нарушение равномерности распределения потоков реакционных газов в слое катализатора Неудовлетворительная работа конверсионной печи природного газа, недостаточный нагрев реакционной смеси	Поднять температуру нагрева трубчатых реакторов, устранив подсосы, или увеличить расход газа на отопление, не допускать перегрева стенок реакционных труб выше 950°C
Водород на выходе из абсорбера содержит более 1% двуокиси углерода	Недостаточная подача поглощающего раствора моноэтаноламинов Низкая (меньше 20%) концентрация моноэтаноламинов в растворе Температура подаваемого в абсорбер раствора моноэтаноламинов выше 40°C	Проверить работу насоса, увеличить расход раствора Проверить концентрацию путем анализа пробы и довести ее до 20% Увеличить расход воды в холодильнике для снижения температуры раствора до 40°C; прочистить и промыть трубные пространства холодильника от осадка, а межтрубные от ила
Ухудшение поглощающей способности раствора моноэтаноламинов	Недостаточная регенерация в колонне регенерации Снижение концентрации моноэтаноламинов в растворе	Повысить температуру в низу колонны, температуру и давление пара в кипятильнике Довести содержание моноэтаноламинов в растворе до 20% по массе

печи не снизится до 300—400° С. Затем прекращают подачу топлива на форсунки и всю систему продувают инертным газом до тех пор, пока в выходящем газе не будет горючих компонентов.

На этом подготовительные операции завершаются, подачу инертного газа в трубчатую установку снижают до уровня, необходимого для защиты катализатора от окисления воздухом (загорания). Когда печь полностью охладится, начинают выгружать катализатор, если он потерял активность. Если нет необходимости в замене катализатора, то для предотвращения загорания катализатора при контакте с воздухом его медленно окисляют, подавая в реакторы смесь инертного газа с воздухом.

Для выгрузки катализатора его смачивают водой и выгружают либо через нижние фланцевые соединения трубчатых реакторов, либо (если нижние концы реакторов приварены к коллекторам) через верхние части трубчатых реакторов при помощи пневматической (вакуумной) установки. В ходе технологического процесса получения водорода конверсионным методом могут возникнуть неполадки. В табл. 12 приведены возможные неполадки и способы их устранения.

Несмотря на некоторую технологическую сложность, процесс получения водорода конверсионным методом нетрудоемок, так как все стадии его полностью автоматизированы. При обслуживании конверсионной установки ведут постоянный контроль за состоянием оборудования и трубопроводов, а также определяют степень очистки природного газа от серосодержащих соединений и чистоту водорода, следят за технологическими параметрами на всех стадиях процесса. Все контрольные операции осуществляются в соответствии с технологическим регламентом процесса конверсии и инструкциями на рабочих местах.

Средние нормы расхода на производство 1000 м³ технического водорода составляют: природного газа 270—300 м³, водяного пара 2,5—3,0 т, топливного газа 220—250 м³.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

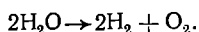
Достоинствами процесса получения водорода электролизом воды являются несложность технологической схемы, доступность сырья (вода), простота обслуживания электролизных установок, большая надежность их при нормальной эксплуатации, высокая чистота водорода.

При электролизе воды получают водород и кислород, в которых практически отсутствуют посторонние примеси, не считая паров воды и взаимных примесей одного газа в другом (кислорода в водороде и водорода в кислороде). В то же время этот способ производства водорода является весьма энергоемким. На получение 1 м³ водорода в промышленных условиях затрачивается примерно 6—6,5 кВт·ч электроэнергии.

В себестоимости водорода более 70% приходится на затраты электроэнергии.

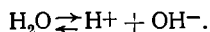
Физико-химические основы процесса электролиза воды

Процесс получения водорода электролизом воды можно представить следующим уравнением:



При электролизе воды оба элемента, входящие в состав молекул воды, выделяются из раствора в виде индивидуальных газов.

Для протекания этой реакции необходимо, чтобы молекула воды диссоциировала на ионы



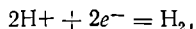
При этом в растворе будут находиться ион водорода, несущий положительный электрический заряд (H^+), и ион гидроксила (OH^-), несущий отрицательный электрический заряд.

Механизм процесса заключается в том, что в воде ионы водорода и гидроксила переносятся соответственно к отрицательному и положительному электродам, где они разряжаются — отдают свой электрический заряд, при этом образуются молекулы водорода и кислорода.

Так как вода относится к веществам с очень низкой степенью диссоциации и малой электропроводностью, на практике ведут электролиз не чистой воды, а водного раствора гидроксида калия или натрия. Водный раствор едкой щелочи, применяемый для электролиза, носит название электролита.

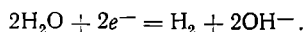
Образовавшиеся в результате диссоциации электролита ионы находятся в воде в непрерывном хаотическом движении. Но если в водный раствор электролита погрузить электроды и подключить их к источникам постоянного тока, то движение ионов становится направленным: положительно заряженные ионы будут перемещаться к отрицательно заряженному электроду — катоду, а отрицательно заряженные ионы — к положительно заряженному электроду — аноду. Ионы, достигая электродов, на них разряжаются, теряя свой электрический заряд, газы выделяются из раствора и могут быть отведены в газосборники.

На катоде протекает следующая реакция:

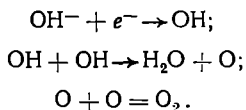


где e^- — электрический заряд (электрон).

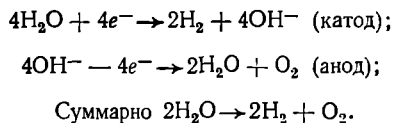
Однако в растворе едких щелочей (в электролите) наблюдается очень малая концентрация водородных ионов. На катоде происходит главным образом электрохимическое разложение воды



На аноде, к которому движутся отрицательно заряженные ионы гидроксила, процесс носит следующий характер



Из приведенного выше следует, что электролиз воды в водном растворе щелочи протекает по следующей схеме:



При этом на каждый 1 м³ получаемого водорода в качестве сопутствующего продукта выделяется 0,5 м³ кислорода.

Для разложения воды на водород и кислород теоретически необходимо поддерживать разность электрических потенциалов между электродами 1,23 В. Это напряжение называется напряжением разложения.

Практически для обеспечения непрерывного процесса электролиза разность напряжения между каждой парой электродов необходимо поддерживать значительно выше (до 2,3 В). Разность между фактическим напряжением и напряжением разложения называется перенапряжением. Величина перенапряжения зависит от многих факторов, в том числе от состояния электродов и их поверхности, температуры воды в электролизере. С повышением температуры воды перенапряжение уменьшается, в связи с чем электролиз ведут обычно при 80—95° С.

Необходимо иметь в виду, что чем выше энергия перенапряжения, тем больше удельный расход электроэнергии на производство водорода.

Технологические операции получения водорода электролизом воды

Технология производства водорода электролизом воды сравнительно несложна. Она включает стадию собственно разложения воды и вспомогательные стадии, необходимые для обеспечения электролизеров электроэнергией, водой, раствором электролита.

Технологическая схема получения водорода электролизом воды под низким давлением представлена на рис. 41.

Полученная в аппарате 6 дистиллированная вода стекает в сборный резервуар 5, из которого часть ее переходит в напорную коробку 4, установленную над электролизером 1 так, чтобы питание электролизера водой производилось самотеком.

Очищенная вода из питательной коробки 4 через водородный газовый фонарь поступает в газосборник водорода 3 и далее через питающий канал направляется в ячейки электролизера. По-

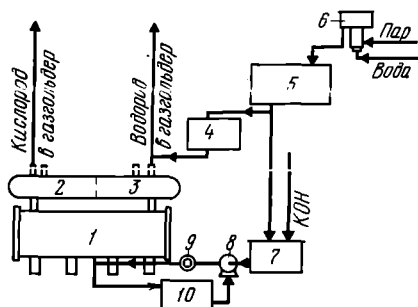


Рис. 41. Аппаратно-технологическая схема получения водорода электролизом воды.

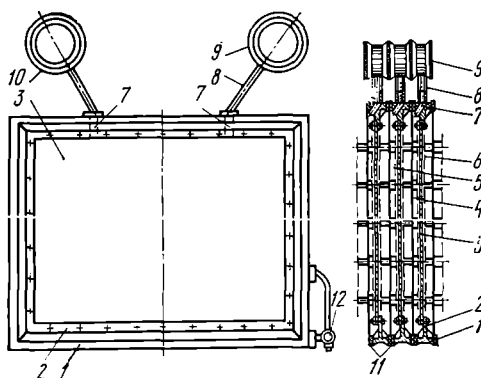


Рис. 42. Схема ячейки электролизера.

Ячейка представляет собой пустотелую раму 1, изготовленную из профильного металла. Внутри этой рамы к полке 2 крепится асбестовая диафрагма 3, через которую свободно проходит раствор электролита и которая непроницаема для пузырьков образующихся водорода и кислорода. Таким образом, диафрагма разделяет газы электролиза. По обеим сторонам диафрагмы находятся выносные дырчатые электроды 5 и 6, прикрепляемые анкерами к двум соседним стальным электродам 4, представляющим собой сплошные стальные листы. Эти листы прижимаются к раме 1 через электроизоляционные прокладки 11.

Поверхность выносных электродов неодинакова. Поверхность анодов 5 во избежание коррозии и для снижения энергии перенапряжения покрыта тонким слоем никеля, к поверхности катодов 6 для снижения энергии перенапряжения прикрепляют железную сетку.

В верхней части каждой рамы по обе стороны диафрагмы рас-

дача питающей воды регулируется по уровню раствора электролита в электролизере.

Раствор электролита из коробки 7 забирается центробежным насосом 8, прогоняется через ситчатый трехслойный фильтр 9 и далее направляется через нижний питающий канал и в ячейки электролизера.

Образующиеся газы электролиза через соответствующие газовые каналы поступают в газосборники водорода 3 и кислорода 2 и далее направляются в водородный и кислородный газгольдеры. Коробка 10 используется для спуска из электролизера находящегося в нем электролита в период ремонта и осмотра аппаратуры.

Электролизер представляет собой агрегат, в котором происходят электролиз воды, отделение газов от увлеченного ими электролита и паров воды и охлаждение газов.

Процесс электролиза воды протекает в электролитической ячейке (рис. 42).

положены два отверстия 7, которые патрубками 8 соединяются с каналами 9 и 10. По этим каналам получаемые водород и кислород отводятся в свои газгольдеры.

В нижней части рамы имеются кольцевые выточки с протоками 12, по которым в каждую ячейку электролизера поступает раствор электролита.

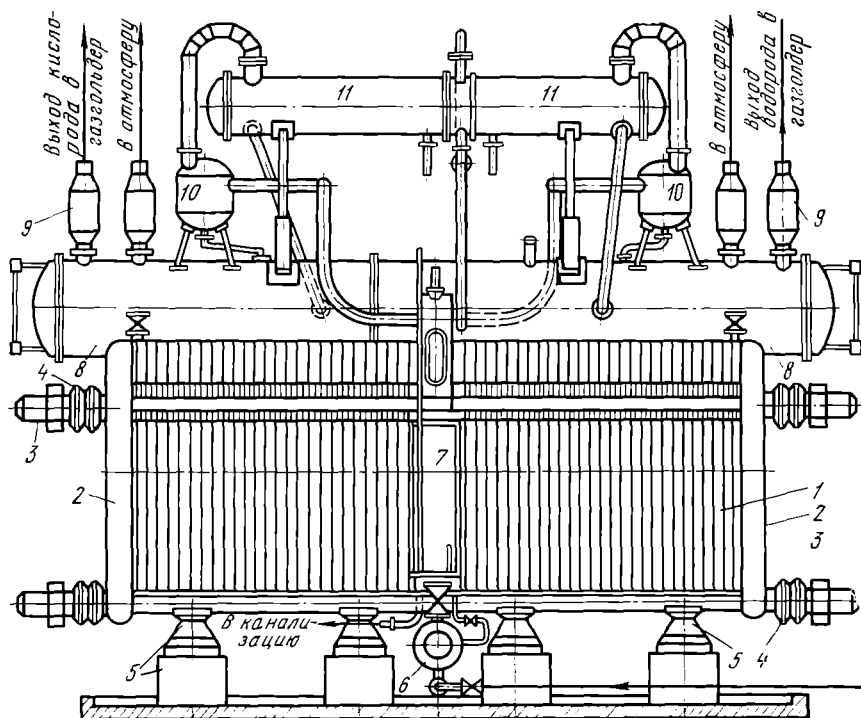


Рис. 43. Схема электролизера марки ФВ-500.

В промышленных электролизерах однотипные электролитические ячейки собирают по типу фильтр-прессов, т. е. набор вертикальных электролитических ячеек устанавливают рядом, образуется агрегат, который стягивается концевыми плитами электролизера при помощи мощных стяжных болтов.

На крупных гидрогенизационных заводах устанавливают электролизеры фильтр-прессного типа марок ФВ-250 и ФВ-500 производительностью соответственно 250 и 500 м³ водорода в час.

Схема электролизера марки ФВ-500 в собранном виде приведена на рис. 43. Он состоит из 160 электролитических ячеек 1, плотно прижатых друг к другу в вертикальном положении. Они стягиваются двумя концевыми плитами 2 и четырьмя стяжными болтами 3, образуя общую систему. Пружины 4 компенсируют усилие температурного расширения электролизера в работе.

Электролизер монтируется на фарфоровых электроизоляционных опорах 5.

Средняя камера 7 размещается посередине электролизера. Она представляет собой сварную коробку, в торцовые стенки которой ввальцованы трубы диаметром 32 мм, образующие многоходовой теплообменник общей поверхностью 89 м², в котором циркулирует вода, служащая для охлаждения электролита, перемешивания электролита с питающей водой и выравнивания его концентрации. Средняя камера снабжена смотровыми стеклами для наблюдения за уровнем электролита и термометрами для контроля температуры электролита и воды как на входе, так и на выходе из нее. Под средней камерой размещается сетчатый фильтр 6 для электролита.

Охлаждаемый электролит движется в межтрубном пространстве противотоком к охлаждающей воде, которая проходит по трубам. Средняя камера герметично разделена вертикальной перегородкой на анодную и катодную части, что предотвращает попадание одного газа в другой (за счет уноса их электролитом).

Для отделения увлеченного электролита и охлаждения образующихся газов над электролитическими ячейками устроена система, состоящая из ловушек водорода и кислорода 10, конденсатора 11 и газосборника 8. Конденсатор и газосборник разделены глухой перегородкой на две части, из которых одна предназначена для охлаждения и промывки водорода, а другая — для охлаждения и промывки кислорода. Каждая из частей газосборника оборудована трубчатым холодильником.

Выделяющиеся при электролизе газы проходят в ловушки 10, где происходит предварительное отделение электролита от газов. Затем газы охлаждаются в конденсаторе 11 и поступают в газосборник 8, в которых они проходят через небольшой слой воды, промываются и освобождаются от остатков щелочи. Из газосборников водород и кислород отводятся через фонари 9 и двухходовые клапаны, при помощи которых можно направлять водород и кислород либо в свой газгольдер, либо в атмосферу—на продувку.

Постоянный электрический ток подводится к крайнему электроду, последовательно проходит все ячейки электролизера и отводится от противоположного крайнего электрода.

Нагрузка электролизера по току. Фактический расход электроэнергии (в кВт·ч на 1 нм³ водорода и 0,5 нм³ кислорода) определяют по формуле

$$P = 2,38V/B\eta,$$

где 2,38 — коэффициент, учитывающий расход постоянного тока на образование 1 нм³ водорода, кА·ч; V — фактическое напряжение на электролизере, В; B — выход по току, %; η — количество последовательно включенных ячеек.

Нагрузка электролизера по току (сила тока) устанавливается в зависимости от требуемой производительности электролизера. Однако она не должна превышать величину, предусмотренную для данного типа электролизера.

Электролизер ФВ-500 рассчитан на производительность примерно 500 нм³ водорода при нагрузке по току 7,5 кА, а электролизер ФВ-500, состоящий из 164 ячеек, рассчитан на производительность 750 нм³ водорода при нагрузке по току 11 кА.

Зависимость между нагрузкой, напряжением, производительностью электролизера и удельным расходом электроэнергии постоянного тока показана в табл. 13.

Таблица 13

Нагрузка по току, кА	Напряжение, В		Производительность, нм ³ /ч (округленно)		Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м ³ (округленно)
	на ячейке	суммарное (на электролизере)	водорода	кислорода	
1	1,72	282	67	34	4,2
2	1,81	297	134	67	4,4
4	1,96	322	269	134	4,8
6	2,09	343	403	202	5,1
7	2,15	353	470	235	5,2
8	2,21	363	538	269	5,4
9	2,28	374	605	302	5,6
11	2,39	392	739	370	5,8

Между нагрузкой по току электролизера и его производительностью существует закономерная зависимость. Однако с повышением нагрузки по току растет рабочее напряжение на ячейках электролизера, т. е. возрастает удельный расход электроэнергии на электролиз. Теоретически, т. е. при полном использовании затраченной электроэнергии и отсутствии утечки образующихся газов, для выработки 0,419 м³ водорода достаточно 1000 А·ч тока.

Отношение количества газа, фактически получаемого в результате электролиза, к теоретически рассчитанному количеству газа, которое должно быть получено при полном полезном использовании израсходованной электроэнергии, называется выходом процесса по току. В современных отечественных электролизерах при правильной эксплуатации выход по току близок к 0,98 (98%).

Однако в зависимости от состояния электролизера и режима его работы выход по току может оказаться и более низким. Контроль нагрузки электролизера, необходимой для обеспечения заданной производительности, позволяет не только снижать расход электроэнергии, но и своевременно обнаружить неполадки в работе электролизера.

Нагрузка электролизера по току контролируется по показаниям амперметра и регулируется путем соответствующих изменений общего напряжения постоянного тока на электролизере.

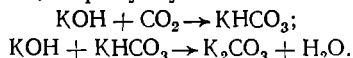
При заданной нагрузке электролизера по току возможны самопроизвольные колебания силы тока из-за временных колебаний температуры или концентрации электролита. Так как эти колебания в целом незначительны, то на некоторых электролизерах ам-

перметры градуированы непосредственно в единицах производительности ($\text{нм}^3/\text{ч}$ водорода).

Приготовление раствора электролита. Для того чтобы на катоде и аноде протекали только процессы образования водорода и кислорода, необходимо, чтобы применяемые вода и раствор электролита не содержали примесей, так как накопление их резко снижает эффективность работы электролизера и ускоряет разрушение его элементов. Поэтому для обеспечения и длительной работы электролизеров без ремонта используют тщательно очищенную воду и растворы электролитов.

В электролизных установках для приготовления электролита применяют главным образом калиевую щелочь высокой чистоты. Так, химически чистая твердая калиевая щелочь содержит не более 1% карбоната калия, 0,004% хлоридов, 0,002% сульфатов и 0,0005% железа. Техническая щелочь непригодна для приготовления электролита из-за недостаточной чистоты. Практикой установлено, что электролизеры, работающие на растворе электролита, приготовленном из химически чистой щелочи, имеют в 2 раза большую продолжительность работы между капитальными ремонтами, чем электролизеры, работающие на растворе электролита, приготовленном из технической щелочи.

На крупных заводах раствор электролита приготавливают в отдельном помещении, где щелочь из барабанов вымывается струей воды. Полученный крепкий раствор щелочи разбавляют очищенной водой до нужной концентрации: раствор едкого кали до 22,5%-ной концентрации, раствор едкого натра до 29%-ной концентрации. Полученный раствор хранят в закрытом резервуаре с целью уменьшения контакта раствора с воздухом, так как двуокись углерода, имеющаяся в воздухе, вступает в реакцию с растворенной щелочью, образуя углекислые соли:



Присутствие углекислых солей в электролите недопустимо, так как они повышают напряжение на электродах, увеличивают сопротивление раствора электролита и усиливают процессы коррозии.

Как в питающей воде, так и в растворе электролита не должно быть примесей минеральных масел и других органических веществ, особенно таких, которые способствуют вспениванию раствора при образовании водорода и кислорода.

Для устойчивой продолжительной работы электролизеров в раствор электролита добавляют 2—3 г/л бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (хромпика). Он оказывает действие до 2 лет, после чего в электролизер необходимо добавить свежие порции бихромата калия в виде раствора. Его можно добавлять не только к раствору электролита, но и к питающей воде.

Очищенную воду непрерывно подают в электролизер под небольшим напором самотеком из коробки, расположенной над электролизером.

Контроль и регулирование работы электролизера

Процесс производства водорода электролизом воды легко контролируется и регулируется, причем регулировку процесса можно полностью автоматизировать.

Основными контролируемыми параметрами процесса являются: нагрузка на электролизер (по току), общее рабочее напряжение на электролизере и напряжение на ячейке; уровень жидкости в электролизере и концентрация раствора электролита; температура раствора электролита и охлаждающей воды; чистота вырабатываемых газов (водорода и кислорода).

В процессе работы электролизера следят за соблюдением параметров процесса электролиза воды в соответствии с технологическим регламентом и рабочими инструкциями, регулируют нагрузку электролизера в соответствии с положением газгольдера водорода (уменьшают нагрузку, если расход водорода из газгольдера снижается) и подачу охлаждающей воды в среднюю камеру и газосборники, следят за плотностью электролита (при снижении плотности сверх допустимой подпитывают электролизер раствором электролита), регулируют подачу дистиллята в газосборники.

Каждый час в рабочем журнале записывают параметры процесса электролиза, периодически осматривают оборудование, коммуникации и состояние токоведущих элементов.

Температуру электролита непрерывно измеряют дистанционным термометром и поддерживают постоянной, регулируя скорость циркуляции охлаждающей воды автоматически.

Концентрацию раствора электролита определяют аналитически (титрованием), а также по плотности раствора. Следует учитывать, что плотность раствора не обязательно соответствует содержанию в нем КОН (или NaOH), так как в процессе работы электролизера в растворе накапливаются углекислый калий и другие примеси. Поэтому периодически в растворе электролита определяют содержанием не только КОН, но и примесей.

Уровень жидкости в электролизере контролируют с помощью водомерных стекол, установленных на газосборнике (со стороны водорода и со стороны кислорода). По уровню жидкости автоматически регулируют количество дистиллята, непрерывно подаваемого для питания электролизера.

Чистоту вырабатываемых газов (содержание в кислороде водорода и в водороде кислорода) контролируют стационарными газоанализаторами нескольких типов, которые имеют шкалы, градуированные соответственно по водороду или кислороду.

Для периодического контроля содержания водорода в кислороде или воздухе используют также переносные газоанализаторы.

Давление газов в коллекторах каждого газа контролируют по показаниям водяных манометров. Температуру газов измеряют термометрами разных типов.

Напряжение электрического тока у токоподводящих шин и других рабочих органов проверяет и регулирует дежурный элект-

рик, а остальные параметры процесса — аппаратчик-водородчик.

Основные параметры электролиза воды в электролизерах типа ФВ приведены ниже.

Напряжение на электролизере у токоподводящих шин, В	в зависимости от нагрузки, но не более 360
Напряжение между электродами в каждой ячейке, В	в зависимости от нагрузки, но не более 2,3
Температура, °С	
в электролизере	80—95
водорода и кислорода после конденсаторов	40
водорода и кислорода после газосборников	35
электролита у среднего звена питательного коллектора	65—80
электролита у газовых коллекторов (водородного и кислородного)	80
охлаждающей воды на входе в среднюю камеру	не выше 25
на выходе из средней камеры	не выше 60
водорода и кислорода на выходе из газосборников	35 (но не более 60)
Давление газов в электролизере на выходе из газосборников, кПа (мм вод. ст.)	4,9—9,8 (500—1000)
Чистота газов на выходе из газосборников, %	
водорода	99,8 (но не ниже 99,0)
кислорода	99,3 (но не ниже 98,0)

Пуск и остановка электролизера

Пуск электролизера. Перед пуском электролизера в эксплуатацию проверяют следующее: окончание ремонтных работ и отсутствие посторонних предметов на электролизере и рядом с ним; сопротивление изоляции стяжных болтов, обеспечивающих герметичность сопряжения рам электрических ячеек и средней камеры с электродами; готовность аппаратуры и коммуникаций подачи в электролизер дистиллята, раствора электролита и охлаждающей воды; уровень дистиллята в газосборниках; герметичность электролизера (отсутствие течи электролита); наличие на местах ограждений и контрольно-измерительных приборов.

По окончании проверки и других подготовительных операций электролизер продувают азотом, выпуская газы через фонарь, который остается открытым и во время пускового цикла. Затем устанавливают минимальную нагрузку на электролизер (в соответствии с регламентом) и проверяют, нет ли искрения и замыканий. Если электролизер находится в рабочем состоянии, то постепенно ступенчато увеличивают нагрузку по мере повышения температуры раствора электролита. При этом следят за тем, чтобы уровень дистиллята в газосборниках не поднимался выше верхней ограничительной черты. Уровень дистиллята регулируют, изменяя ток нагрузки.

Примерно через 20 мин после включения электролизера проверяют состав выделяющихся газов путем анализа пробы. Перио-

дически повторяя анализ проб газов, удостоверяются в их чистоте, после чего двухходовые клапаны переключают на подачу газа через вторые фонари в газгольдеры. Когда работа электролизера стабилизируется, постепенно увеличивают подачу охлаждающей воды, поддерживая температуру в заданных пределах.

Остановка электролизера. Остановка электролизера может быть кратковременной, например при снижении потребления водорода гидрогенизационным заводом (заполненный газгольдер), длительной для проведения ремонта или аварийной.

При кратковременной остановке электролизера прекращают подачу питающей дистиллированной воды и частично сбрасывают ее в соответствии с инструкцией по кратковременной остановке. Затем прекращают подачу охлаждающей воды и ступенчато в течение примерно 15 мин снижают нагрузку электролизера. Когда нагрузка составляет 10—15% от нормальной величины, отключают подачу тока на электролизер и закрывают газовые задвижки у рабочих гидравлических затворов.

Если продолжительность остановки превышает рабочую смену, то двухходовые газовые клапаны у фонарей открывают на выпуск газов в атмосферу и электролизер продувают азотом.

При длительной остановке электролизера выполняют перечисленные выше операции, закрывают задвижки на трубопроводах подачи водорода и кислорода в газгольдеры, заливают гидравлические затворы газгольдеров водой и все газовые коммуникации в цехе электролиза продувают азотом.

Аварийная остановка электролизера производится в следующих случаях: короткое замыкание в электролизере (появление искрения, электрической дуги, резкое повышение нагрузки и резкое понижение напряжения на электролизере); сильная течь раствора электролита из электролизера; сильный пропуск газов (парение или шипение газов); быстрое повышение температуры электролита в газовых каналах при его низкой температуре в питательном канале (прекращение циркуляции раствора электролита); резкое повышение напряжения электролиза по сравнению с установленными параметрами; резкое снижение чистоты газов (проникновение кислорода в водород и водорода в кислород); при возникновении пожара в цехе электролиза.

Для аварийной остановки электролизера аварийной кнопкой отключают подачу электроэнергии на электролизер, открывают в атмосферу газовые клапаны, продувают электролизер и трубопроводы азотом.

При работе электролизеров могут возникнуть неисправности.

В табл. 14 приведены возможные неполадки и способы их устранения.

Расходные нормы на производство 1000 нм³ водорода (и 500 нм³ кислорода) электролизом воды составляют 6500—7000 кВт·ч электроэнергии, 0,9 м³ дистиллированной воды, 60—65 м³ воды для охлаждения температурой 26—27°С (после градирни), 1 кг едкого кали, 0,05 кг бихромата калия.

Неполадки	Причины	Способы устранения
Ослабление интенсивности циркуляции электролита, сопровождающееся повышенной разностью температур электролита в газовых коллекторах (водородном и кислородном) и между ними и электролитом в питательном коллекторе	Засорился фильтр	Очистить фильтр; очистку можно производить на работающем электролизере при снижении нагрузки до 50%
Снижение чистоты водорода и кислорода	Ослабление интенсивности циркуляции электролита Повышение напряжения электрического тока на нескольких ячейках Ухудшение качества электролита, увеличение содержания в нем примесей Закупорка отверстий для выхода газов из ячеек Разрыв диафрагмы Большое скопление конденсировавшейся воды в гидравлических затворах	Усилить циркуляцию электролита Отрегулировать напряжение электрического тока Заменить электролит Разобрать электролизер и устранить неисправности Заменить диафрагму Слить воду из гидравлических затворов у газгольдера
Затруднение прохода водорода в газгольдер, сопровождающееся увеличением давления газа в производственных трубопроводах Увеличение напряжения электролизера	Снижение концентрации электролита Уменьшение содержания в электролите бихромата калия Закупорка отверстий для выхода газов и связанное с этим понижение уровня электролита в ячейках	Снизить подачу дистиллированной воды Добавить в электролит бихромат калия (по анализу) Проверить уровень электролита в каналах и газосборниках, а также исправность электрических контактов
Увеличение напряжения на отдельных участках	Ослабление циркуляции электролита	Очистить фильтр
Появление течи в электролизере	Загрязнение электролита Повреждение уплотнительных прокладок Ослабление натяжения у стяжных болтов	Заменить электролит При небольшой течи заделать места пропусков эпоксидной смолой, не останавливая электролизер Подтянуть болты; при сильной течи остановить и перебрать электролизер

Утилизация кислорода

При получении водорода электролизом воды в качестве попутного продукта в значительных количествах получается кислород. Например, цех, производящий 500 м³/ч водорода, вырабатывает одновременно 250 м³ кислорода. Кислород является важным про-

дуктом, используемым во многих технологических процессах. Поэтому при рационально организованном производстве кислород собирают и утилизируют. Для этого его наиболее часто перекачивают в стальные баллоны. Кислородными компрессорами давление кислорода повышают до 15 МПа. При этом в баллоне вместимостью 35 л вмещается ~5 м³ кислорода. Баллоны с кислородом реализуют как товарный продукт.

Хранение и транспортировка водорода

Водород в газовом цехе предприятия вырабатывается с более или менее постоянной производительностью водородных установок. Однако потребление водорода гидрогенизационным заводом значительно колеблется в зависимости от типа вырабатываемого саломаса, вида и качества перерабатываемого сырья, активности применяемого катализатора, скорости фильтрования саломаса и других производственных условий.

В связи с этим между газовым и автоклавным цехами устанавливают промежуточные хранилища для водорода — газгольдеры.

На отечественных гидрогенизационных заводах устанавливают газгольдеры вместимостью от 500 до 3000 м³.

На рис. 44 приведена схема газгольдера, обеспечивающая безопасные условия работы.

В бассейне 1, заполненном водой, плавает опущенный открытым концом в воду цилиндрический со сферической крышей колокол 2, который свободно перемещается вверх и вниз в зависимости от объема находящегося в нем газа. Вертикальное передвижение колокола фиксируется верхними и нижними роликами, приваренными к цилиндрическому корпусу колокола. Ролики свободно перемещаются по шинам, приваренным к стойкам газгольдера.

В верхнем положении колокол газгольдера упирается в ограничитель, при этом нижняя его кромка остается погруженной в воду на 200—300 мм. Образующийся гидравлический затвор предупреждает утечку газа. В крайнем нижнем положении в газгольдере всегда сохраняется небольшой объем газа.

Водород поступает в газгольдер из газового цеха по стояку 13, выходной патрубком которого расположен над уровнем воды в бассейне. Второй стояк 3 служит для отвода газа потребителям. Подводящий и отводящий трубопроводы 7 и 14 подводятся к газгольтеру через пристройку с приямком.

Водород подводится к газгольтеру из газового цеха по трубо-

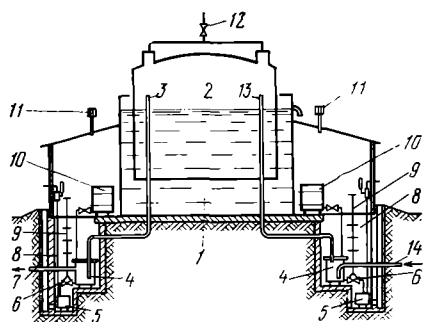


Рис. 44. Схема газгольдера для водорода.

проводу 14. В приемке находится герметичный гидравлический бачок 4 (конденсационный горшок), в котором отделяется влага, выделившаяся из газа во время его движения по газопроводу. Из гидравлического бачка 4 водород по стояку 13 поступает под колокол газгольдера. Влага, отделившаяся в гидравлическом бачке 4, периодически через кран 6 с удлиненным штоком сливается в сборный бачок 5, а из него ручным насосом 8 откачивается из системы.

В тех случаях, когда газгольдер надо надежно отделить от газового цеха, например на период ремонта, гидравлический бачок заливают доверху водой, поступающей из запасной бочки 10.

Вторая такая же система предназначена для отвода водорода к местам потребления. Наземное помещение, как и приямок, снабжены вытяжными вентиляционными трубами 11, обеспечивающими хорошее естественное проветривание. Для спуска в приямок имеется стационарная лестница 9. Продувка газгольдера производится через кран 12.

Для предупреждения замерзания воды в зимнее время в бассейне газгольдера подведен паровой подогреватель. Температуру воды в бассейне в зимнее время необходимо поддерживать в пределах 4—8°С.

Газгольдер системой дистанционных приборов связан с газовым цехом, в котором вырабатывается газ, и с автоклавным цехом, который является основным потребителем водорода. Кроме того, газовый и автоклавный цехи имеют прямую телефонную связь, предупреждая друг друга о состоянии выработки и потребления водорода. При низком потреблении водорода и заполнении газгольдера газовый цех уменьшает выработку газа. Наоборот, при высоком расходе водорода и малом заполнении газгольдера, если газовый цех не может увеличить выработку водорода, автоклавный цех должен сократить его потребление, а в критических случаях полностью выключить водородные компрессоры.

Обслуживать газгольдер несложно. Основное внимание следует обращать на то, чтобы колокол газгольдера был достаточно герметичным и через швы колокола не просачивался газ. Необходимо учитывать, что за счет неплотностей сварных швов и фланцевых соединений в приемке (колодце) газгольдера может образоваться взрывоопасная смесь водорода с воздухом.

Колокол газгольдера должен свободно перемещаться по направляющим шинам и не застревать при движении. В зимнее время необходимо следить за тем, чтобы на направляющих шинах и роликах не образовались наледи, которые мешают свободному перемещению роликов колокола.

Необходимо следить за состоянием конденсационных горшков в приемке (колодце), периодически откачивая из них воду насосом, чтобы не создавать сопротивления транспортировке водорода в газгольдер и из него.

При эксплуатации водородных газгольдеров следует соблюдать следующие меры предосторожности:

газгольдеры, как правило, должны иметь ограждение, ограничивающее нахождение в зоне газгольдеров посторонних лиц;

на площадке, где размещен газгольдер водорода, запрещается проводить какие-либо работы, связанные с применением открытого огня или с возможностью искрообразования. Перед ремонтом или перед включением в работу газгольдер необходимо продувать инертным газом до полного отсутствия в отходящем газе кислорода;

при подготовке к ремонту газгольдер герметически отключают заглушками от водородных трубопроводов;

в газовом и автоклавном цехах должна находиться в полной исправности сигнализация положения колокола газгольдера;

газгольдер должен быть оборудован громоотводами, которые должны находиться в полной исправности;

площадка газгольдера должна быть хорошо освещена в темное время суток.

Водород транспортируется по стальным трубопроводам. На действующих гидрогенизационных заводах эти трубопроводы проложены в земле. Вновь прокладываемые газопроводы в соответствии с требованиями техники безопасности укладываются на надземных эстакадах. Газопроводы должны иметь некоторый уклон в сторону движения газа для стока конденсирующейся воды. Через определенные интервалы на газопроводе устанавливают герметические водосборные горшки, в которые стекает конденсирующаяся влага. Эту воду необходимо периодически сливать или откачивать специальным насосом.

Учет водорода

Выработка и расход водорода на гидрогенизационных заводах учитываются по объему в кубических метрах. Но так как объем газа изменяется в зависимости от температуры и давления, то в промышленности принято учитывать газ при определенных параметрах — при температуре 0°С и давлении 0,1 МПа. Водород, отвечающий этим параметрам, принято называть газом, приведенным к нормальным условиям, его объем измеряют в нормальных кубических метрах.

Для пересчета объема водорода в газ при нормальных условиях можно пользоваться следующими коэффициентами:

Температура газа, °С	Коэффициент пересчета K	Температура газа, °С	Коэффициент пересчета K
0	1	25	0,916
5	0,982	30	0,901
10	0,965	35	0,886
15	0,948	40	0,872
20	0,932		

Пример. Объем выработанного газовым цехом водорода $V_B = 13\,000\text{ м}^3$, температура $t_B = 20^\circ\text{С}$. Рассчитать объем выработанного водорода в нм^3 .

Объем водорода (в нм^3) рассчитывают по формуле $V = V_B K = 13\,000 \cdot 0,932 = 12\,116$.

Для учета водорода применяют сухие газовые счетчики.

Ротационный газовый счетчик (рис. 45) работает следующим образом. В герметичной рабочей камере 1 вращаются две фигурные лопасти 2, плотно пригнанные друг к другу и к внутренним очертаниям рабочей камеры. Лопасти вращаются навстречу друг к другу. Учитываемый газ подводится через патрубок 4 и своим давлением приводит во вращение лопасти 2. Сделав один оборот, лопасти выталкивают газ в отводящий патрубок 3. Объем газа, проходящий через счетчик, прямо пропорционален частоте вращения его лопастей. Счетчик 6 фиксирует частоту вращения лопастей и через преобразующий механизм показывает количество кубометров водорода, пропущенных через счетчик. Дифференциальный манометр 5 вносит поправки на объем пропускаемого через счетчик газа с учетом разности давления газа до счетчика и после него.

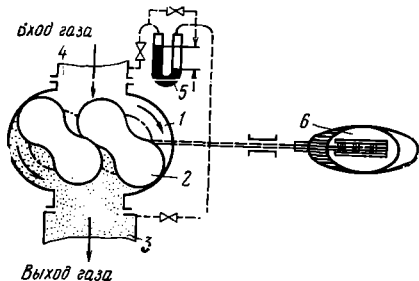


Рис. 45. Схема ротационного газового счетчика.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими свойствами обладает водород? В каких концентрациях водород образует взрывоопасные смеси с воздухом?
2. Какие химические реакции лежат в основе получения водорода конверсией природных газов?
3. Какие химические реакции лежат в основе получения водорода электролизом воды?
4. Как очищают используемый для конверсии природный газ от соединений серы?
5. При каких температурах и на каком катализаторе проводят окисление метана водяным паром с получением окиси углерода и водорода?
6. Как проводят стадию конверсии окиси углерода водяным паром с получением двуокиси углерода и водорода?
7. Как удаляют двуокись углерода из газовых смесей?
8. От чего зависит нагрузка электролизера по току?
9. Как связана нагрузка электролизера по току с его производительностью?
10. Какие требования предъявляются к качеству питающей воды и к электродолу, применяемому при производстве водорода электролизом воды?
11. Как устроен газгольдер для водорода?

Глава 8. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

Катализаторы обеспечивают присоединение водорода к ненасыщенным жирным кислотам и их триглицеридам.

Катализаторы — это вещества, способные повышать скорость химической реакции. Изменение скорости какой-либо реакции под воздействием некоторых веществ называют катализом, а реакции, происходящие в присутствии катализаторов, — каталитическими.

Ускорение химических превращений в присутствии катализаторов происходит в результате взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализатора, точнее — с наиболее реакционными участками этой поверхности — активными центрами катализаторов. В результате взаимодействия с катализатором вещества, участвующие в реакции, например ненасыщенные глицериды и молекулярный водород, становятся значительно более реакционноспособными, т. е. легче реагируют друг с другом. Таким образом, катализатор активирует реагирующие вещества и тем самым во много раз увеличивает скорость процесса. Однако сам катализатор в конечные продукты реакции не входит.

ТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Требования к катализаторам. Промышленные катализаторы гидрогенизации жиров должны отвечать следующим технологическим и экономическим требованиям:

специфичность действия, т. е. способность ускорять только те химические реакции процесса гидрогенизации, которые способствуют получению целевого продукта и не вызывают нежелательных побочных реакций;

высокие активность и производительность, определяющие скорость процесса гидрогенизации и расход катализатора;

сравнительная легкость отделения катализатора от полученного саломаса;

умеренная стоимость катализатора, доступность сырья и материалов, используемых для его производства.

Типы катализаторов. Для промышленной гидрогенизации жиров главным образом применяют катализаторы на основе никеля, а также никеля и меди. В отдельные катализаторы в качестве добавок входят алюминий, хром, титан и некоторые другие металлы и окислы.

По структуре катализаторы гидрогенизации жиров разделяются на порошкообразные и гранулированные. Порошкообразные катализаторы используются в виде суспензии (взвеси) в гидрируемом жире и имеют частицы, размер которых не превышает 15 мкм. Их называют дисперсными, или суспендированными. Гранулированные (таблетированные) катализаторы используются в виде неподвижного слоя, достаточно хорошо проницаемого для жиров и водорода. Их называют стационарными катализаторами.

Порошкообразные катализаторы используют как в непрерывных, так и в периодических процессах гидрогенизации жиров, а гранулированные — только в непрерывных процессах.

Для увеличения рабочей поверхности катализатора и облегчения его последующего отделения от полученного саломаса металлы катализатора часто осаждают на пористый материал с боль-

шой удельной поверхностью. В таких случаях говорят, что катализатор содержит носитель (катализатор на носителе).

По способу получения катализаторы гидрогенизации жиров разделяются на осажденные, сплавные и металлокерамические.

Осажденные катализаторы получают из водных растворов солей металлов переводом их в труднорастворимые в воде соли, которые затем восстанавливают до металла. Если при этом в водном растворе суспендирован носитель, то осаждаемая соль закрепляется на его поверхности, и в итоге получают катализатор на носителе.

Сплавные катализаторы приготавливают из двух или более металлов путем их сплавления и последующего растворения одного или нескольких компонентов сплава в щелочах.

Металлокерамические катализаторы получают спеканием металлических порошков в специальных условиях.

Все перечисленные типы катализаторов не растворяются в гидрируемом сырье и по принятой терминологии их называют гетерогенными.

В нашей стране для производства саломасов используют главным образом порошкообразные катализаторы, основными из которых являются никелевый и никеле-медный. Применяются также стационарные сплавные и металлокерамические катализаторы.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Основными материалами для приготовления катализаторов являются никель, сульфат никеля, сульфат меди, серная кислота, муравьиная кислота и кальцинированная сода.

В качестве носителя применяются минеральные материалы — кизельгур, диатомит, перлит и др.

Никель (Ni) — пластичный металл серебристо-белого цвета с характерным блеском. Выделенный из соединений или сплавов восстановлением или выщелачиванием, он представляет собой порошок серо-черного цвета, способный поглощать большое количество водорода и некоторых других газов.

Сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — сернокислая соль никеля, получаемая растворением металлического никеля в серной кислоте. В образующуюся при кристаллизации соль входят 7 молекул кристаллизационной воды. Содержание никеля в товарном продукте примерно 20,6%. Сульфат никеля является исходным материалом для приготовления осажденных никелевых катализаторов.

Сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — сернокислая соль меди. Из водных растворов сульфат меди кристаллизуется вместе с 5 молекулами воды. Технический продукт содержит примерно 25% меди. Сульфат меди наряду с сульфатом никеля применяется для приготовления никеле-медного осажденного катализатора.

Алюминий (Al) — легкий металл серебристо-белого цвета. Алюминий легко растворяется под воздействием едких щелочей, при этом образуются натриевые соли алюминиевой кислоты (алюминаты). Алюминий применяется в качестве одного из основных компонентов для получения сплавных никель-алюминиевых катализаторов.

Серная кислота (H_2SO_4) — сильная минеральная двухосновная кислота. Она хорошо смешивается с водой, при этом выделяется значительное количество тепла. Серная кислота применяется для растворения никеля, меди и других металлов из отработавшего катализатора. Она выпускается нескольких сортов и марок, отличающихся содержанием собственно кислоты и примесей.

Серную кислоту хранят в стальных резервуарах, футерованных керамической плиткой. При попадании на кожу она вызывает ожоги. Выделяющийся из кислоты серноокислый газ может вызвать отравление, поэтому резервуары, коробки и мерники должны иметь плотные крышки с вытяжкой.

Муравьиная кислота ($HCOOH$) — органическая бесцветная кислота с резким запахом. Она хорошо смешивается с водой и обладает довольно агрессивным действием. Муравьиная кислота применяется для активации никель-керамического катализатора.

Носитель. В качестве носителя применяют материалы минерального происхождения — кизельгур, диатомит, инфузорию, землю и др. Эти материалы состоят из кремнезема (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3) с большей или меньшей примесью оксидов железа, кальция, магния и др.

Кизельгур, диатомит и инфузорию различают по различным месторождениям, отличающимся между собой насыпной массой, размером и формой пор, а также содержанием кремнезема и примесей. Их цвет от белого и светло-желтого до серого. Для приготовления катализатора используют носитель, содержащий не менее 75% кремнезема и минимальное количество оксидов железа и других примесей. Удельная поверхность носителя должна составлять 40—50 м²/г.

Хорошие результаты дает использование в качестве носителя порошкообразного перлита. Перлит — природный силикатный материал с очень небольшой насыпной массой (порядка 100 кг/м³). Карбонаты никеля и меди, осажденные на порошкообразном перлите марки «Фильтроперлит», хорошо отмываются от сульфата натрия и избыточной соды, легко высушиваются и размалываются.

Скорость сушки катализатора, осажденного на перлите, в 3—4 раза выше скорости сушки катализатора без носителя.

Все материалы, применяемые для приготовления катализаторов, должны быть свободны от соединений железа, мышьяка, серы, фосфора, мыла и других органических веществ, влияющих на активность катализатора.

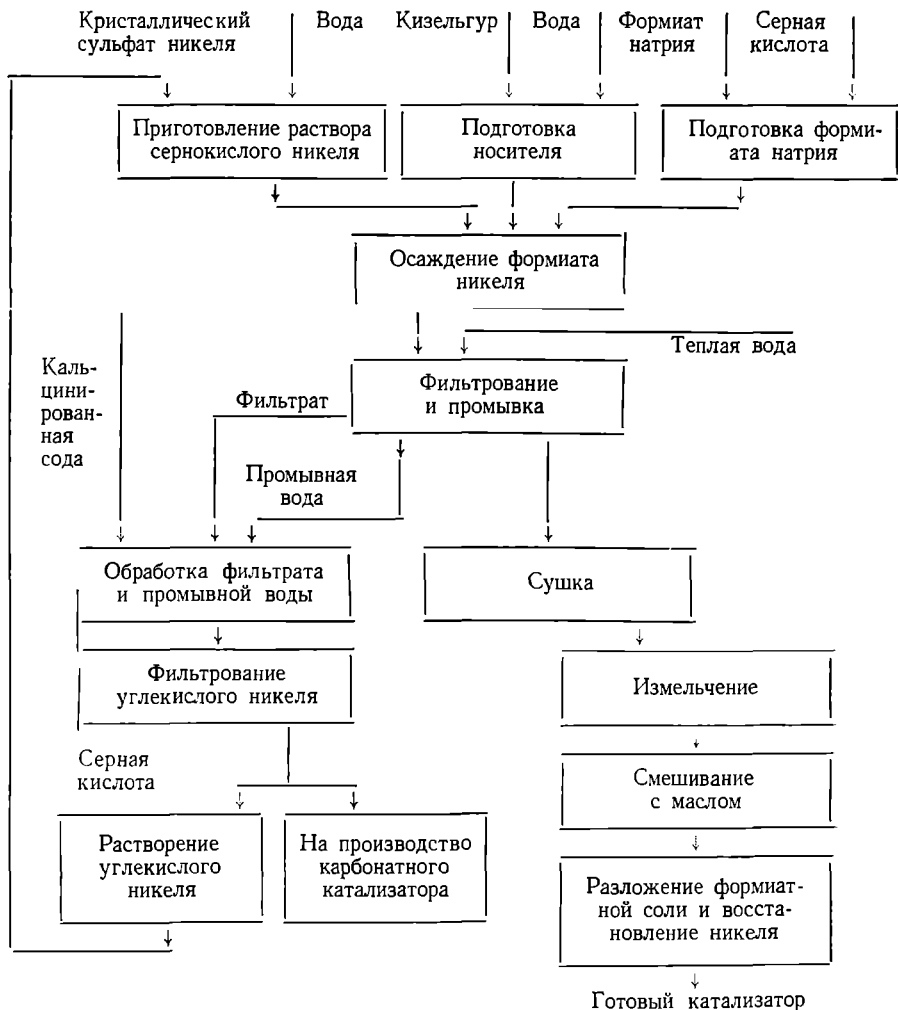
ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Принцип приготовления катализатора на основе муравьинокислого никеля

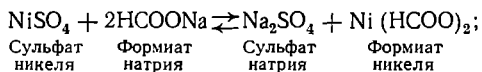
Катализатор на основе муравьинокислого никеля называют также формиатноникелевым, как правило, он содержит носитель.

Процесс получения этого катализатора включает в себя две основные химические стадии:

осаждение на носителе формиата никеля (для этого в водный раствор сульфата никеля вводят формиат натрия, и в результате обменной реакции образуется формиат никеля, который осаждает-



ся из раствора). Реакция протекает по следующему уравнению:



термическое разложение формиата никеля с получением металлического никеля на носителе, при этом протекают две химические реакции; из которых первая является преобладающей:



Принципиальная схема приготовления катализатора на основе формиата никеля приведена на с. 154.

Из приведенной схемы видно, что приготовление формиатного катализатора представляет собой многооперационный процесс со значительным количеством побочных продуктов и сточных вод. Поэтому в последние годы этот катализатор на наших гидрогенизационных заводах почти не применяется.

❖ **Приготовление катализатора на основе карбоната никеля**

Для гидрогенизации жиров широко используют катализатор на носителе, получаемый из углекислой соли никеля или, как его обычно называют, из карбоната никеля.

Процесс получения этого осажденного катализатора включает три основные химические стадии: получение карбоната никеля, термическое разложение соли до закиси никеля и восстановление закиси никеля до металлического никеля.

Аппаратурно-технологическая схема приготовления катализатора на основе карбоната никеля приведена на рис. 46. В осадочный чан 4 насосом 3 перекачивают подготовленные в мешалках 1 и 2 раствор сульфата никеля и суспензию носителя (кизельгур, диатомит и др.), измельченного в порошок с размерами частиц до 3 мкм. Количество носителя должно составлять 50—100% от массы никеля в растворе. Загруженную смесь подогревают, после чего в аппарат постепенно добавляют водный раствор кальцинированной соды. Образующийся осадок карбоната никеля насосом 5 передают на фильтрование.

Фильтрование и промывку осажденного на носителе карбоната никеля проводят на фильтр-прессах 6 или на барабанных вакуум-фильтрах. Затем снимаемый с фильтров осадок промытого карбоната никеля сушат до остаточной влажности не более 5% в различных сушилках 7 и 8 периодического или непрерывного действия. На крупных производствах для этой цели используют конвейерные сушилки, горизонтально вращающиеся трубчатые печи, вертикальные установки для сушки во взвешенном слое и другие аппараты.

Высушенный карбонат никеля измельчается в молотковой мельнице 9, просеивается и затем поступает в бункер 10. Далее

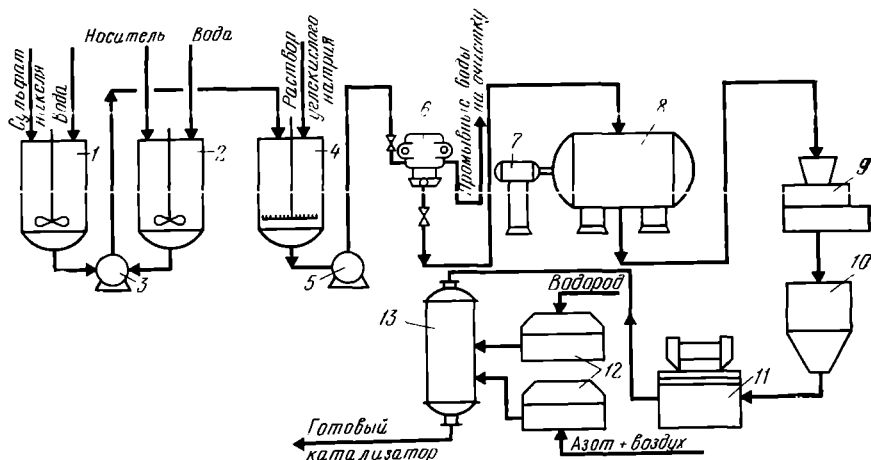


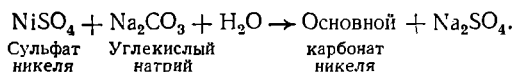
Рис. 46. Схема приготовления катализатора на основе карбоната никеля.

карбонат никеля таблетируют в аппарате 11 и передают в реактор 13, где происходит разложение карбоната никеля и восстановление закиси никеля. Для этого таблетки катализатора загружают в колонну, которую постепенно нагревают горячим воздухом до температуры 200—250° С. По окончании разложения карбоната в реактор подают инертный газ, полностью вытесняя воздух. Затем в колонну компрессором 12 начинают подавать водород, постепенно повышая температуру восстановления до 450° С. Когда восстановление закончится, о чем судят, например, по прекращению выделения воды (по исчезновению паров воды в отходящем водороде), переходят к охлаждению катализатора в токе водорода. При температуре 60—100° С водород заменяют азотом (который подают вторым компрессором 12). Затем в реактор подают смесь азота с небольшим количеством кислорода (воздуха). В этих условиях происходит контролируемое (частичное) окисление никеля до закиси никеля, и в итоге получается восстановленный никель на носителе, поверхность которого покрыта тонкой пленкой закиси никеля (пассивированный катализатор).

Пассивированный катализатор выгружают из реактора и упаковывают в стальные бочки.

Пассивированный катализатор используют на заводах-потребителях в виде таблеток или после их измельчения.

Получение карбоната никеля. Карбонат никеля получают главным образом из водного раствора сульфата никеля обработкой углекислым натрием. Реакция протекает по уравнению



Состав основного карбоната никеля, т. е. относительное содержание в нем никеля, угольной кислоты и комплексно связанных молекул воды, может изменяться в зависимости от температуры

растворов, соотношения между сульфатом никеля и углекислым натрием, концентрации растворов, скорости и порядка их смешения и т. д. Установлено, что чем больше в образующемся осадке собственно карбоната никеля (NiCO_3) и чем меньше в нем гидрата закиси никеля $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, тем легче происходит последующее восстановление катализатора.

Практикой установлены следующие оптимальные технологические параметры процесса осаждения: концентрация исходного раствора сульфата никеля (в пересчете на никель) должна составлять 20—30 г/л, концентрация исходного раствора углекислого натрия — 10—20%, избыток углекислого натрия — примерно 30% от теоретического, температура осаждения — 60—80° С.

Схема аппарата для осаждения карбоната никеля приведена на рис. 47. Осаждение карбоната никеля углекислой содой периодическим методом проводят в осадочном чане, представляющем собой цилиндрический аппарат 2 с коническим дном 1 и плоской крышкой 4, покрытом кислотостойкой футеровкой 3. Чан снабжен барботером 10 для подачи водяного пара и лопастной мешалкой 9 с частотой вращения 0,33—0,66 с^{-1} . Мешалка приводится в движение от электродвигателя 6. Для предупреждения вспенивания массы на вал мешалки насажен пеносбиватель грабельного типа 8. Дополнительное перемешивание производится воздухом, подаваемым через барботер 11. Вытяжная труба 5 служит для вывода из аппарата водяного пара и образующейся двуокиси углерода, а патрубки 7 и 12 — для загрузки и разгрузки аппарата.

В осадочном чане смесь раствора сульфата никеля и носителя подогревают до температуры, примерно на 10° С превышающей температуру осаждения, и выдерживают, постоянно перемешивая, в течение 0,5—1 ч для пропитки носителя раствором сульфата никеля. Затем подают кальцинированную соду с такой скоростью, чтобы раствор в аппарате всегда оставался слабощелочным. По окончании подачи соды смесь перемешивают в течение 0,5—1 ч для формирования структуры осадка основного карбоната никеля, а затем осадок передают на фильтрование и промывку.

Промывку проводят водой температурой не выше 50° С, стремясь полностью удалить избыток углекислого натрия и образовавшийся сульфат натрия. Тщательность промывки осадка карбоната никеля имеет большое значение для получения активного и стабиль-

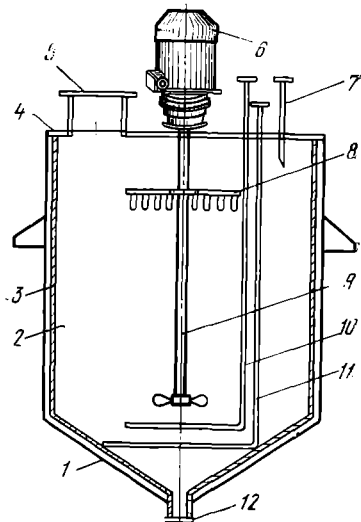


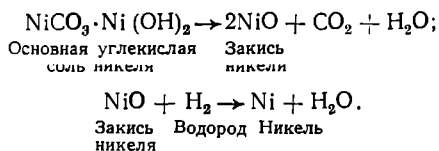
Рис. 47. Схема аппарата для осаждения карбоната никеля.

ного катализатора. Если в осадке останется углекислый натрий, то это вызовет частичный перевод карбонатов никеля в трудно восстанавливаемый гидрат окиси никеля и тем самым снизит его активность. Кроме того, щелочь, оставшаяся в катализаторе, будет омылять гидрируемый жир, при этом образуются натриевые соли жирных кислот (мыла). Эти мыла адсорбируются (откладываются) на катализаторе, блокируя его поверхность и тем самым резко снижая скорость гидрогенизации. К тому же катализатор с адсорбированным на нем мылом при фильтрации плохо отделяется от саломаса.

В осадке основного карбоната никеля содержание сульфата натрия не должно превышать 1%, так как сульфат натрия замедляет процесс восстановления карбоната никеля и частично взаимодействует с ним.

Высушивание промытого осадка в начальный период проводят при 100—110°С, а затем, когда влажность осадка станет низкой, температуру сушки постепенно повышают до 130—150°С.

Термическое разложение карбоната никеля до закиси и восстановление закиси до металлического никеля. Высушенный карбонат никеля подвергают термическому разложению до закиси никеля и последующему восстановлению закиси никеля до металлического никеля. Протекающие при этом реакции можно изобразить следующими уравнениями:



Разложение карбоната никеля до закиси никеля происходит с высокой скоростью при температурах 250—300°С.

Восстановление закиси никеля до металлического никеля происходит с хорошей скоростью при температуре выше 350°С. Поэтому обе стадии объединяют в один процесс восстановительного разложения карбоната никеля в среде водорода при температуре постепенно повышаемой примерно до 450°С. Восстановление образующейся закиси никеля продолжается 24—48 ч в зависимости от массы загружаемого катализатора.

Восстановительное разложение карбоната никеля, осажденно-го на носителе, производят в аппаратах различной конструкции предварительно подогретым до требуемой температуры водородом.

Восстановленный катализатор — никель на носителе — быстро окисляется на воздухе, при этом он сильно разогревается и поэтому пожароопасен. Для защиты восстановленного катализатора от воздействия кислорода воздуха его либо смешивают с саломасом, либо пассивируют. Пассивирование заключается в осторожной обработке катализатора кислородом при температуре не выше 100°С. Для этого восстановленный катализатор охлаждают в реакторе в токе водорода, затем водород вытесняют азотом,

после чего в реактор подают азот с небольшим содержанием (около 1%) кислорода. При обработке кислородом поверхность катализатора покрывается тонким слоем окисленных форм никеля. Пассивированный катализатор практически не окисляется на воздухе, но при контакте с воздухом и влагой он быстро окисляется иногда с саморазогреванием. Поэтому пассивированный катализатор хранят в плотно закрытой железной таре.

Процесс получения пассивированного катализатора является довольно сложным, а его активность и стабильность сильно зависят от условий получения и восстановления карбонатов, условий пассивации и других факторов.

Пассивированный никель-кизельгуровый катализатор обладает хорошей фильтруемостью и стабильностью при многократном применении.

Пассивированный никель-кизельгуровый катализатор вырабатывается на специальных предприятиях и поставляется на гидрогенизационные заводы в централизованном порядке. По действующим техническим условиям этот катализатор должен отвечать следующим требованиям:

Содержание, %	
никеля (среднее)	50
серы в виде соединений (сульфат и др.), не более	0,5
Активность*, %	не ниже 60
Структура	порошок с размером частиц не более 3 мм или гранулы 3×4 мм

Никелевый катализатор, получаемый сухим восстановительным разложением карбоната никеля и защищенный саломасом температурой плавления 50—70°С, обладает высокой активностью, умеренной изомеризирующей способностью, но несколько пониженной селективностью. Он эффективен при температуре выше 140°С. При повышенном давлении водорода температуру гидрогенизации можно снизить до 120°С.

Пассивированный никелевый катализатор имеет более низкую активность, но повышенные селективность и изомеризирующую способность, что объясняется более сложным химическим составом этого катализатора.

Приготовление катализатора на основе карбонатов никеля и меди

Как указывалось выше, для восстановления никеля из его углекислых солей требуется сравнительно высокая температура — до 450°С, что представляет собой определенные трудности.

* Активность катализатора выражают в % по степени насыщения подсолнечного масла, подвергнутого пробной гидрогенизации в стандартных условиях (50 г масла гидрируют при 200°С, в течение 60 мин при добавлении 0,15% никеля и пропускании через него 3 л/мин водорода).

Исследованиями установлено, что более низкая температура восстановления никеля требуется в том случае, когда карбонаты никеля образуют комплексное химическое соединение с карбонатами меди.

Метод получения комплексов заключается в следующем. Механическую смесь карбонатов никеля и меди, взятых в определенном соотношении, обрабатывают при обычной температуре небольшим количеством водного раствора комплексообразующего соединения, а затем полученную пасту высушивают до остаточной влажности не более 5%. Приготовленный таким образом карбонатный никеле-медный комплекс восстанавливается в масле до активного катализатора уже при температуре 140—150°С. Следовательно, его можно восстанавливать непосредственно в процессе гидрогенизации жиров, что и осуществляется в промышленной практике.

В настоящее время получаемый этим методом катализатор (ВНИИЖ-1) поставляется гидрогенизационным заводам в централизованном порядке.

На ряде гидрогенизационных заводов никеле-медный катализатор получают совместным осаждением карбонатов никеля и меди содой из водного раствора сульфатов этих металлов.

Процесс приготовления соосажденного никеле-медного катализатора, включает следующие основные стадии: подготовка раствора с заданным соотношением сульфатов никеля и меди, осаждение карбонатов никеля и меди кальцинированной содой, фильтрование и промывка осадков карбонатов никеля и меди, восстановление никеле-медного катализатора.

Аппаратурно-технологическая схема приготовления катализатора на основе карбонатов никеля и меди приведена на рис. 48. В осадочный чан 13 подают очищенный раствор сульфатов никеля и меди, полученный от регенерации отработавшего катализатора. Сюда же из мешалок 2 и 3 добавляют водные растворы сульфатов никеля и меди, приготовленные из свежих солей, и перемешивают, а затем вносят суспензию носителя, смесь нагревают при постоянном перемешивании. Затем из мерника 1 подают раствор кальцинированной соды.

В результате взаимодействия сульфатов никеля и меди с углекислым натрием на носителе осаждаются карбонаты никеля и меди в виде двойной соли. Образовавшийся осадок отделяют от маточного раствора путем фильтрования. Фильтрование и промывка происходят на барабанных вакуум-фильтрах 6 и 9. Подача суспензии в вакуум-фильтр 6 производится насосом 14. Для фильтрования и промывки можно использовать также рамные фильтр-прессы. Однако удобнее и требуют меньшей затраты труда непрерывнодействующие фильтры.

Маточный раствор и промывная вода откачиваются воднокольцевыми вакуум-насосами 15, из которых через сборники 16 они сбрасываются в очистную систему сточных вод.

Для лучшего удаления примесей осадок, снятый с барабанного

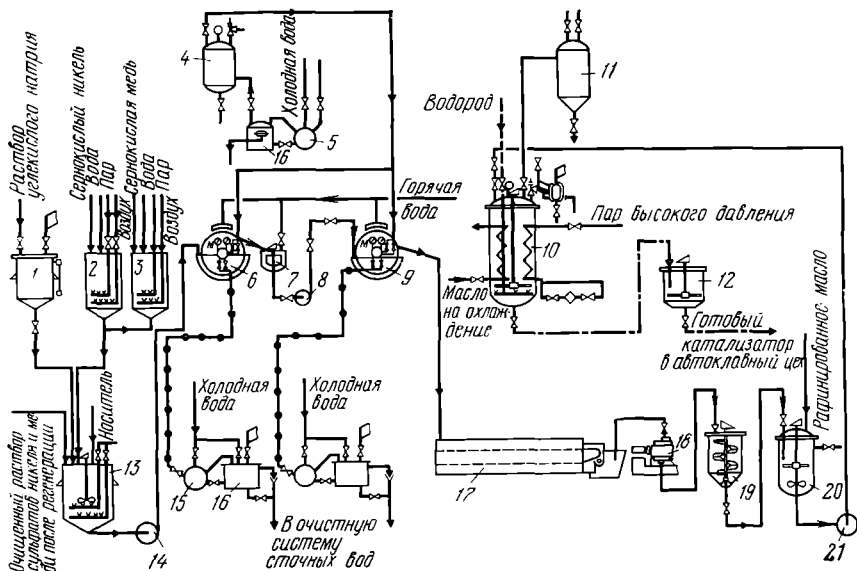


Рис. 48. Аппаратурно-технологическая схема приготовления катализатора на основе карбонатов никеля и меди.

фильтра 6, поступает в промежуточный аппарат 7, в котором он размешивается в умягченной воде или конденсате. Полученная суспензия концентрацией 10 г/л карбонатов никеля и меди насосом 8 передается на второй вакуум-фильтр 9, где снова фильтруется. Отфильтрованный и промытый осадок направляется на сушку. Сжатый воздух подается в вакуум-фильтры компрессором 5 через ресивер 4.

В катализаторных цехах малой мощности карбонаты никеля и меди сушатся в камерных сушилках периодического действия на лотках слоем 2—3 см, размещаемых на горизонтальных стеллажах. Лотки устанавливают на трубчатых подогревателях, внутри которых циркулирует пар низкого давления. Кроме того, в сушильных камерах может создаваться некоторое разрежение для отсоса влажного воздуха, что ускоряет процесс сушки. В приводимой схеме сушка производится на непрерывнодействующей ленточной сушилке 17.

Измельчение карбонатов никеля и меди производят в вибромельницах 18 или в размольных агрегатах других конструкций. Вибромельница позволяет получать очень тонкий помол осажденных карбонатов никеля и меди. Измельчение в ней происходит в результате удара друг о друга большого количества металлических шаров, помещенных в корпус мельницы, куда загружают измельчаемые карбонаты.

Из вибромельницы 18 измельченные карбонаты никеля и меди по трубопроводу под вакуумом транспортируются в промежуточ-

ный бункер 19, снабженный механическим ворошителем для предупреждения слеживания и зависания катализатора. Из него размолотый порошок переходит в аппарат 20, в котором он тщательно смешивается с рафинированным растительным маслом, образуя однородную суспензию катализаторных солей в масле.

Полученная суспензия насосом 21 подается либо непосредственно в автоклавы для прямого использования при гидрогенизации, либо подвергается предварительному разложению и восстановлению в аппарате 10, который соединен с ловушкой 11, улавливающей погоны в случае сильного вспенивания массы в аппарате.

По окончании восстановления суспензию катализатора охлаждают в самом аппарате до температуры 110—120°С, пропуская масло через встроенный змеевик. Восстановленный катализатор сливают в приемную мешалку 12, имеющую змеевик для обогрева, и хранят до использования в автоклавном цехе.

Во избежание застывания высокоплавкой суспензии катализатора в трубопроводе (на участке от аппарата для восстановления до приемной мешалки) последний промывают жидким маслом.

Подготовка раствора сульфатов никеля и меди с заданным соотношением. Из осадочного чана отбирают пробу раствора сульфатов никеля и меди и отправляют в лабораторию для определения содержания катализаторных металлов. На основе результатов анализа рассчитывают и добавляют в осадочный чан растворы сернокислого никеля и меди, приготовленные в мешалках 2 и 3 из свежих солей.

Ниже приводится пример расчета количества свежих солей никеля и меди, добавляемых в осадочный чан.

Пример. Для расчета принимаются следующие условия: объем сернокислого раствора никеля и меди, находящегося в осадочном чане, $V_p = 4000$ л; концентрация никеля C_n в этом растворе 10 г/л, меди $C_m = 3$ г/л; требуемая перед осаждением концентрация раствора никеля $C_{т.н} = 15$ г/л, меди $C_{т.м} = 5$ г/л. Отношение никеля и меди в осажденном катализаторе 3 : 1.

Количество никеля, добавляемого в раствор, составляет (в кг)

$$P_n = \frac{V_p (C_{т.н} - C_n)}{1000} = \frac{4000 (15 - 10)}{1000} = 20.$$

Сернокислой соли никеля, содержащей 20,6% металла, потребуется (в кг)

$$P_{с.н} = \frac{20 \cdot 100}{20,6} = 97$$

Количество меди, добавляемой в осадочный чан, составляет (в кг)

$$P_m = \frac{V_p (C_{т.м} - C_m)}{1000} = \frac{4000 (5 - 3)}{1000} = 8.$$

Сернокислой соли меди, содержащей 26,5% металла, потребуется (в кг)

$$P_{с.м} = \frac{8 \cdot 100}{26,5} = 30.$$

Общее количество металлов в осадочном чане составляет (в кг):
 никеля

$$\frac{C_{т.н}V_p}{1000} = \frac{15 \cdot 4000}{1000} = 60;$$

меди

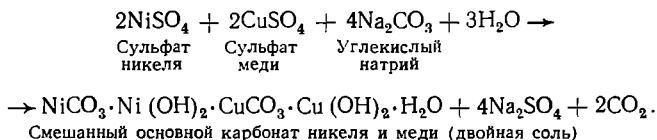
$$\frac{C_{т.м}V_p}{1000} = \frac{5 \cdot 4000}{1000} = 20.$$

Осаждение карбонатов никеля и меди кальцинированной содой.

После добавления растворов свежих сернокислых солей никеля и меди содержимое осадочного чана хорошо перемешивают механической мешалкой и сжатым воздухом, подаваемым барботером. Затем загружают носитель в количестве 100% массы никеля. В качестве носителя необходимо использовать инфузорную землю, кизельгур, диатомит, измельченные в порошок с размером частиц не более 3 мкм. При более крупных частицах носителя ухудшаются технологические свойства катализатора.

После загрузки носителя суспензию нагревают до температуры 40—45°С при постоянном перемешивании, а затем к ней из мерника 1 (см. рис. 48) добавляют 10%-ный нагретый до этой же температуры раствор кальцинированной соды.

При взаимодействии сульфатов никеля и меди с углекислым натрием происходят химические реакции, сопровождающиеся образованием разнообразных двойных солей — соосажденных основных карбонатов никеля и меди, например,



Кроме указанных основных карбонатов никеля и меди в осадке присутствуют и карбонаты металлов, имеющие несколько иное строение.

Теоретический расход углекислого натрия на осаждение из раствора карбонатов никеля и меди составляет 0,7 кг на 1 кг никеля и 0,67 кг на 1 кг меди. Для полноты реакции в осадочный чан вводят 20—30%-ный избыток углекислого натрия.

Таким образом, для осаждения находящихся в осадочном чане никеля и меди надо ввести углекислого натрия (при 20%-ном избытке) (в кг):

$$\text{На осаждение никеля } 0,7 \cdot 60 \cdot \frac{(100 + 20)}{100} = 50$$

$$\text{На осаждение меди } 0,67 \cdot 20 \cdot \frac{(100 + 20)}{100} = 16$$

Всего 66

Раствор кальцинированной соды вводят в осадочный чан постепенно порциями при интенсивном перемешивании мешалкой и сжатым воздухом.

Наличие некоторого избытка соды проверяют по окраске раствора. При добавлении в него индикатора фенолфталеина раствор, если имеется избыток соды, окрашивается в розовый цвет

По окончании подачи раствора кальцинированной соды суспензию карбонатов выдерживают в осадочном чане при температуре 40—45°С в течение 1—2 ч с целью лучшего формирования образующегося осадка. При этом раствор постоянно перемешивают.

Фильтрация и промывка осадков карбонатов никеля и меди. Образовавшийся в осадочном чане осадок карбонатов никеля и меди на носителе освобождают от маточного раствора путем фильтрации, а затем тщательно промывают водой температурой 30—40°С для удаления избытка углекислого натрия и образовавшегося сернокислого натрия, так как они, как указывалось выше, ухудшают качество катализатора. Использование воды более высокой температуры изменяет химический состав и кристаллическую структуру осадка и снижает скорость его промывки и активность катализатора.

Промытый осадок должен содержать не более 1% (на сухую массу осадка) сульфата натрия.

Для фильтрации используют, как указывалось выше, барабанный вакуум-фильтр (рис. 49). Он представляет собой медленно вращающийся полый цилиндр 2, изготовленный из нержавеющей стали и погруженный в открытое корыто 1, в которое подается фильтруемая масса. Цилиндр имеет перфорированную или сетчатую поверхность, на которой закреплена фильтрующая ткань. Поверхность и внутренняя полость барабана разделены на ряд секторов-ячеек 3, сообщающихся с распределительным устройством 4.

Когда цилиндр 2 погружен в корыто 1 (зона I), в секторах этой части цилиндра создается разрежение, благодаря которому жидкость засасывается внутрь секторов, а осадок задерживается и накапливается на ткани. По выходе из корыта секторы попадают в зону II. Здесь благодаря разрежению осадок освобождается от части маточного раствора. При попадании секторов в зону III осадок орошается теплой умягченной водой, подаваемой через перфорированную трубу вдоль всей образующей цилиндра.

Промывная вода просасывается через осадок благодаря разрежению, которое сохраняется в этой зоне. Вращаясь, цилиндр перемещается в зону IV, в которой осадок несколько подсушивается воздухом, просасываемым через него.

В зонах III и IV осадок прижимается к цилиндру барабанного вакуум-фильтра тканевой лентой 5.

При дальнейшем движении цилиндр с находящимся на нем промытым осадком попадает в зону V. В этот момент секторы отключаются от вакуумной системы и соединяются с линией, по-

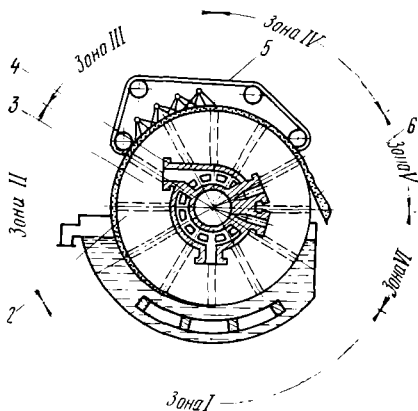


Рис. 49. Схема барабанного вакуум-филтра.

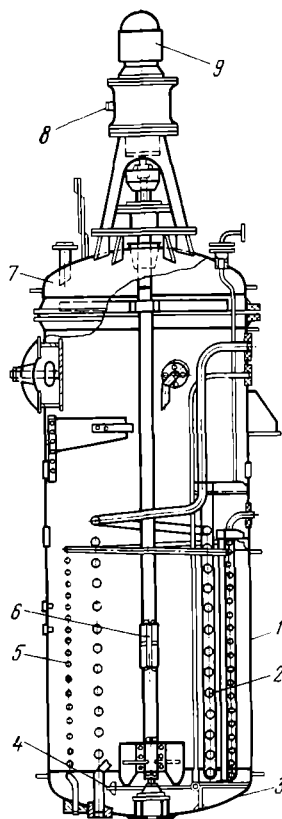


Рис. 50. Схема аппарата для разложения и восстановления карбонатов никеля и меди.

дающей изнутри сжатый воздух. При этом осадок свободно снимается с барабана ножом 6.

В зоне VI освободившаяся от осадка фильтровальная ткань продувается сжатым воздухом, благодаря чему освобождаются ее поры и облегчается последующее фильтрование.

Для фильтрования карбонатов никеля и меди на носителе применяются барабанные вакуум-филтры с поверхностью 5 м^2 , диаметром 1,75 м и длиной цилиндра 0,9 м. Частота вращения барабана $0,0017\text{--}0,033 \text{ с}^{-1}$. Разрежение, создаваемое в секторах, составляет 48 кПа, давление в секторах зон III и IV — 0,05 МПа. Толщина осадка, откладывающегося за один оборот барабана, 6—10 мм.

Сушку карбонатов никеля и меди проводят при температуре $100\text{--}120^\circ\text{C}$ при хорошем перемешивании до остаточной влажности не более 3—5%.

Восстановление никеле-медного катализатора. Разложение углекислых солей никеля и меди и восстановление их до металлов производится в аппарате, схема которого приведена на рис. 50.

Аппарат для разложения и восстановления карбонатов никеля и меди изготовлен из кислотостойкой стали. Он имеет цилиндрический корпус 1 со сферическим дном 3 и герметичной съемной крышкой 7. Внутри аппарата находятся два глухих змеевика 2 и 5. Змеевик 2 служит для нагревания масляной суспензии катализатора водяным паром давлением 3—4 МПа, а змеевик 5— для охлаждения маслом получаемого катализатора. Аппарат имеет турбинную мешалку 6 с частотой вращения 1,25 с⁻¹. Она приводится в действие вертикальным электродвигателем 9 через редуктор 8. У дна аппарата расположен барботер 4 для подачи водорода. Аппарат рассчитан для работы под давлением до 0,3 МПа и под вакуумом.

Для загрузки сырья, выгрузки получающейся масляной (саломасной) суспензии катализатора и отвода образующихся газообразных продуктов реакции аппарат имеет необходимые патрубки, а для контроля за ходом процесса — контрольно-измерительные приборы.

Предварительно готовят суспензию высушенных и измельченных карбонатов в рафинированном масле. Концентрация карбонатов в пересчете на никель должна быть не более 5%. В аппарат вместимостью 6 м³ загружают при перемешивании 3 т суспензии, содержащей примерно 2,5 т рафинированного масла и 500 кг измельченных основных карбонатов никеля и меди. После того как суспензия в аппарате окажется выше греющих змеевиков, включают пар высокого давления и начинают постепенный нагрев массы, придерживаясь примерно следующего режима:

Температура, °С	Продолжительность, мин
50—150	30—40
151—200	15—20
201—240	15—20

Выдержку осуществляют при температуре 240—250°С в течение 1,5—2 ч.

Когда температура в аппарате достигнет 100°С, через барботер в масло начинают подавать свежий водород: сначала в количестве 75—100 м³/ч, а затем количество его постепенно повышают — 200—250 м³/ч при температуре 151—200°С и 300—350 м³/ч при температуре 200—240°С. В период выдержки подача водорода увеличивается до 400—500 м³/ч. Отработавший водород, содержащий большое количество продуктов разложения карбонатов, вначале выпускают в атмосферу. Когда температура в аппарате установится на уровне 240—250°С, отработавший водород включают в систему циркуляции водорода автоклавного цеха. К концу восстановления масло насыщается, и в аппарате получается саломас температурой плавления не ниже 60°С.

Пробу полученного катализатора отправляют в лабораторию для определения активности.

Во время работы аппарата для разложения и восстановления карбонатов никеля и меди следят за тем, чтобы содержимое не слишком бурно пенилось и суспензия не попадала в ловушку.

Примерные расходные нормы на приготовление никеле-медно-го катализатора (на 1 т сухого невосстановленного катализатора) приведены ниже.

Сульфат никеля, т	1,88
Сульфат меди, т	0,52
Кальцинированная сода, т	1,20
Фильтр-ткань, м	3
Электроэнергия, кВт·ч	900
Пар, кг	250
Вода, м ³	40

Приготовление паспортного (расходного) катализатора

Правильно приготовленный суспендированный никелевый или никеле-медный катализатор не теряет своей активности за одну операцию. На основе многолетнего заводского опыта сложился порядок многократного обращения катализатора в производстве. Для этого по окончании процесса гидрогенизации использованный катализатор отделяют от саломаса фильтрованием. Снятый с фильтр-прессов осадок представляет собой суспензию восстановленного катализатора в саломасе. Его для улучшения подвижности разбавляют рафинированным маслом, смешивают в определенной пропорции со свежеприготовленным катализатором и в таком виде возвращают в производство. Такую смесь называют паспортным, или расходным, катализатором.

Кратность использования катализатора зависит от ряда условий, в том числе от типа катализатора и его активности, а также от чистоты рафинированного масла и водорода. На практике кратность использования катализатора колеблется от 4 до 10 и более раз. Не следует возвращать в производство отработавший катализатор с активностью ниже 20°С, так как он слабо участвует в процессе гидрогенизации, снижает производительность оборудования и затрудняет фильтрование саломаса.

На рис. 51 приведена схема мешалки для приготовления суспензии паспортного катализатора. Она представляет собой аппарат с цилиндрическим корпусом 1, плоским дном 5 и крышкой 6. Диаметр аппарата 1,6 м, вместимость его 4 м³.

К стенкам аппарата приварен глухой паровой обогревающий змеевик 2, закрытый тепловой изоляцией 3. Внутри аппарата расположена лопастная мешалка 4 с частотой вращения 0,4 с⁻¹, приводимая в действие электродвигателем 7 через редуктор 8.

Часть катализатора, потерявшего свою активность, передают на регенерацию.

Регенерация отработавшего порошкообразного катализатора. Это принятое на производстве определение не совсем точно. Дело

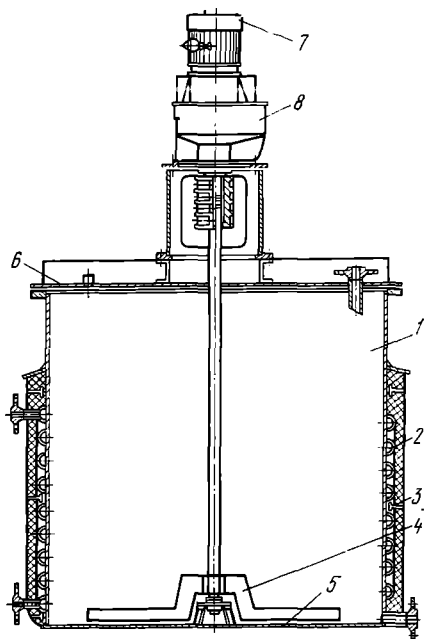


Рис. 51. Схема мешалки для приготовления суспензии паспортного катализатора.

ляют водным раствором щелочи. Количество разбавителя подбирают в зависимости от состояния катализатора, условий его транспортировки и расстояния от фильтрационного участка до катализаторного, не допуская застывания массы в трубопроводах.

Предложено несколько методов обезжиривания катализатора: заварка серной кислотой, флотация и омыление. Последний метод обеспечивает наиболее полное извлечение жира и требует сравнительно несложную аппаратуру.

Схема обезжиривания отработавшего катализатора методом омыления приведена на рис. 52. В герметичный цилиндрический аппарат 2 вместимостью 6—7 м³ из мерника 1 подают водный раствор гидроксида натрия концентрацией 5—6%. Его количество должно превышать на 10% необходимое для полного омыления жира, находящегося в загружаемом в аппарат отработавшем катализаторе. Практически на каждую 1 т жира в отработавшем катализаторе расходуется 150—160 кг гидроксида натрия (100%-ного).

Раствор NaOH нагревают до температуры 50—70° С, после чего в аппарат загружают 1 т отработавшего катализатора, герметично закрывают люк и продолжают нагревать до температуры 80—90° С. Во время нагрева давление в аппарате повышается до

в том, что при регенерации отработавших порошкообразных катализаторов не восстанавливают их первоначальную каталитическую активность, а извлекают содержащиеся в них ценные компоненты — никель, медь и жир (саломас). Поэтому данная операция является утилизацией отработавшего катализатора.

Регенерация катализатора состоит из следующих стадий: обезжиривание, растворение никеля и меди, очистка полученных растворов от примесей.

Описание технологии регенерации отработавшего порошкообразного катализатора дается на примере медно-никелевого катализатора. При обработке других типов катализатора технология в основном такая же.

Обезжиривание отработавшего катализатора.

Для облегчения транспортировки отработавшего катализатора в аппараты для регенерации его разбав-

Раствор каустической соды с подготовительного участка

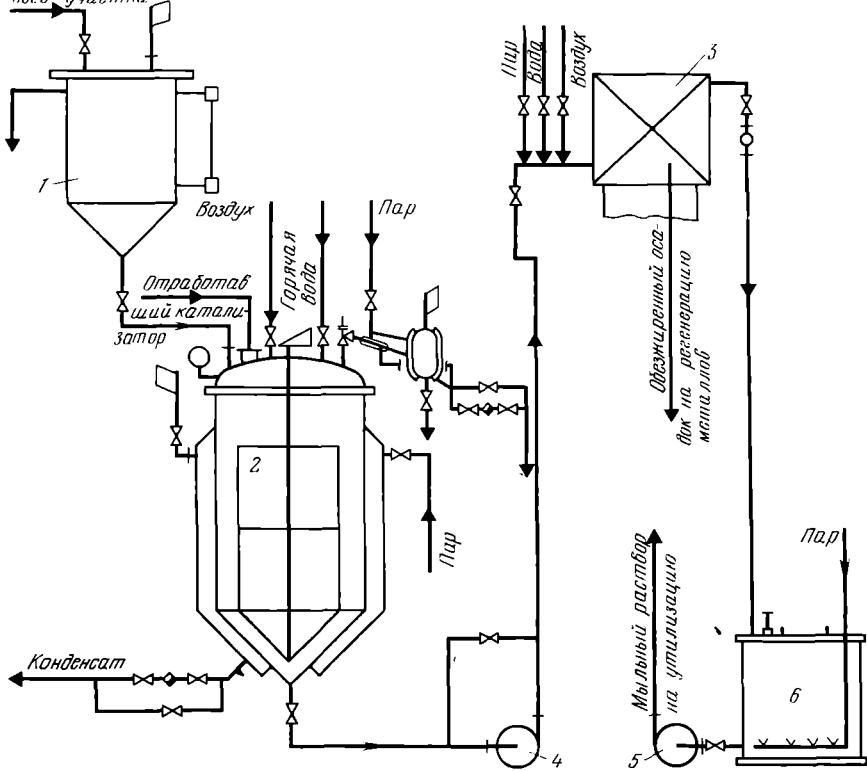


Рис. 52. Аппаратурно-технологическая схема обезжиривания отработавшего катализатора.

0,1—0,2 МПа. По достижении температуры, когда катализаторная масса полностью расплавится, включают механическую мешалку.

В аппарате происходит довольно интенсивное омыление жира едкой щелочью. Механическое перемешивание и несколько повышенное давление в аппарате ускоряют процесс омыления. Периодически в аппарат добавляют небольшие порции горячей воды. Через примерно 6 ч, когда основная масса жира превратится в мыло, в аппарат добавляют воду в количестве 2—2,5 м³, нагретую до температуры 70—80° С, доводя тем самым общий объем массы в аппарате до 5—5,5 м³.

Мыло растворяется в воде, и вся масса приобретает хорошую подвижность. Ее насосом 4 перекачивают на рамный фильтр-пресс 3, предварительно хорошо прогретый острым паром до температуры 80° С. Необходимо внимательно следить за температу-

рой, иначе мыло в трубах и на фильтр-прессе застынет и фильтрование остановится.

Вытекающий из фильтр-пресса водный раствор мыла собирают в коробку 6, из которой насосом 5 его перекачивают на утилизацию. Обычно получаемый мыльный раствор обрабатывают вместе с соапстоками рафинационного цеха для использования содержащегося в нем жира.

На рамах фильтр-пресса остается осадок катализаторных металлов и носителя. Этот осадок на прессе промывают горячей водой до тех пор, пока общее содержание жировых веществ в последней промывной воде составит не более 0,2%. Расход промывной воды при нормальных условиях составляет около 2—2,5 м³. Полученную промывную воду используют для разбавления мыла в аппарате для омыления.

После промывки осадок на фильтр-прессе продувают паром. Выгруженный из фильтр-пресса обезжиренный катализатор разбавляют водой примерно до 20%-ной концентрации по металлам и полученную суспензию насосом перекачивают в аппараты для обработки серной кислотой.

По практическим данным, снятый с фильтр-пресса обезжиренный осадок отработавшего никеле-медного катализатора имеет следующий состав (в % на сухую массу):

Никель	37—46
Медь	12—15
Железо	1—2
Носитель	39—28
Жир	11—8

Влажность осадка, снятого с фильтр-пресса, колеблется в пределах 50—70%.

Растворение никеля и меди и очистка полученных растворов от примесей. Схема растворения металлов в серной кислоте и очистки получающихся серноокислых растворов от примесей приведена на рис. 53.

Обезжиренную суспензию никеля и меди подают в разварочный аппарат 2, а затем из мерника 1 вводят серную кислоту, при этом суспензию интенсивно перемешивают острым паром.

В процессе омыления катализатора щелочью некоторое количество высокоплавкого саломаса остается в порах инертного носителя. При обработке серной кислотой этот саломас отделяется, всплывает и частично гидролизует. Отделившийся саломас отводят шарнирной трубой и направляют в вакуум-приемник 7. Из вакуум-приемника он через ловушку 9, в которой отделяется водный серноокислый слой, передается в сборник технического саломаса 11, а из него насосом 10 откачивается на склад для дальнейшего использования.

Когда растворение никеля и меди закончится, серноокислый раствор из разварочного аппарата насосом 8 подают на фильтр-пресс 4, где от раствора отделяется нерастворившаяся часть ката-

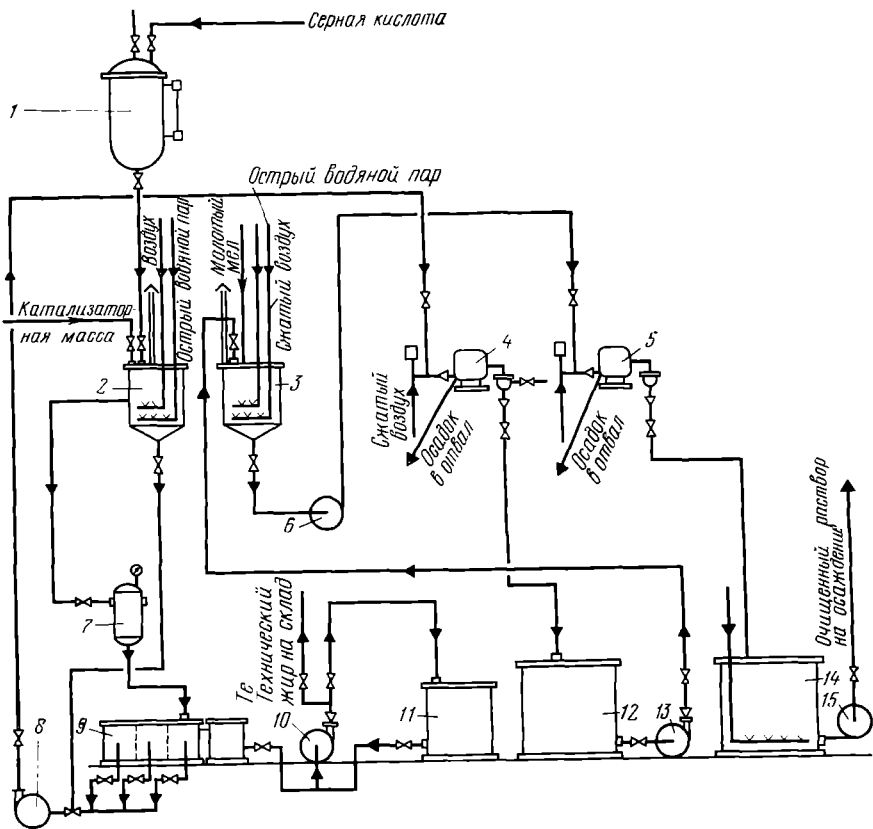


Рис. 53. Аппаратурно-технологическая схема растворения никеля и меди в серной кислоте и очистки от примесей полученных растворов.

лизатора — носитель, фильтрующий порошок и др. Осадок на фильтре промывают горячей водой. При правильном ведении растворения осадок должен содержать не более 0,5% никеля и меди (суммарно). Такой осадок после промывки водой направляется в отвал, а отфильтрованный раствор поступает в коробку 12.

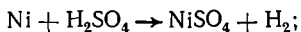
В результате обработки осадка серной кислотой получается сернокислый раствор никеля, меди и железа. Железо является вредной примесью, снижающей активность катализатора, оно накапливается в катализаторе, попадая из оборудования, коммуникаций и инертных минеральных материалов, используемых в производстве. Для удаления железа раствор обрабатывают мелом, который одновременно нейтрализует оставшуюся в растворе свободную серную кислоту.

Сернокислый раствор никеля, меди и железа из коробки 12 насосом 13 перекачивается в аппарат 3 для очистки, где интенсивно перемешивается воздухом, поступающим через барботер. Затем в

аппарат 3 подают небольшими порциями молотый мел. По окончании загрузки рассчитанного количества мела раствор перемешивают воздухом в течение 2—3 ч.

Обработанный мелом раствор насосом 6 передают на фильтрование в фильтр-пресс 5 или на крупных производствах в непрерывнодействующие барабанные вакуум-фильтры. Осадок на фильтре промывают водой, после чего его направляют в отвал. Отфильтрованный, очищенный от железа сернистый раствор никеля и меди собирается в коробке 14, из которой насосом 15 направляется на осаждение.

Растворение никеля и меди в серной кислоте. Серная кислота при кипячении в присутствии кислорода воздуха растворяет никель, медь, железо и переводит их в сульфаты. Протекающие при этом реакции можно приблизительно выразить следующими уравнениями:



Исходя из приведенных уравнений, теоретический расход 100%-ной серной кислоты на растворение металлов составляет: никеля 1,67 кг/кг, меди 1,54 и железа 1,76 кг/кг. Практически для лучшего растворения расход серной кислоты увеличивают примерно на 20% по сравнению с теоретическим. Ниже приведен пример расчета расхода купоросного масла на обработку осадка.

Пример. Рассчитать расход купоросного масла (содержание H_2SO_4 92%) на обработку 500 кг осадка (безводного), содержащего 45% никеля, 15% меди и 2% железа.

Теоретический расход 100%-ной серной кислоты составляет (в кг)

$$P_{\text{к}} = \frac{500}{100} (45 \cdot 1,67 + 15 \cdot 1,54 + 2 \cdot 1,76) = 509.$$

Расход купоросного масла при 20%-ном избытке составит (в кг)

$$P_{\text{м}} = \frac{\left[P_{\text{к}} \left(\frac{100 + 20}{100} \right) \right] 100}{92} = 664.$$

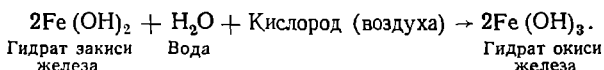
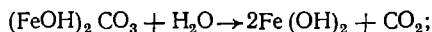
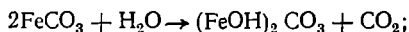
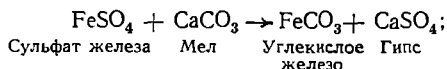
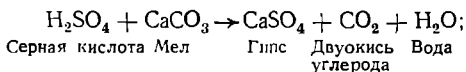
Растворение в серной кислоте металлов, находящихся в отработавшем катализаторе, производят в разварочном аппарате, схема которого приведена на рис. 54. Аппарат имеет стальной цилиндрический корпус 2 с коническим дном 1, футерованный в два слоя кислотостойкой керамической плиткой 3. Аппарат плотно закрыт крышкой 8, имеющей вытяжную трубу 7 и откидной люк 6. Для подачи острого водяного пара и сжатого воздуха в аппарате установлены два барботера 9 и 10. Серная кислота и вода подаются через патрубки 5. Для отвода всплывающего саломаса имеется поворачивающаяся на шарнирах труба 4.

Получающийся раствор сульфатов сливается из аппарата через нижний патрубок. Вместимость аппарата обычно составляет 4—5 м³.

В начале разварки концентрация серной кислоты в растворе должна составлять 200—250 г/л.

Закончив подачу серной кислоты убедившись в том, что ее концентрация в растворе достаточна, всю массу перемешивают воздухом, поддерживая острым паром температуру 90—95° С. Растворение никеля и меди в этих условиях продолжается 6—8 ч. Более интенсивному растворению меди (которая растворяется труднее, чем никель) способствует кислород воздуха, окисляющий поверхность частиц меди до ее окислов. О завершении растворения металлов судят по прекращению роста концентраций никеля и меди в растворе.

Очистка растворов от примесей железа производится, как уже говорилось, молотым мелом. При обработке мелом протекают реакции, которые можно выразить следующими уравнениями:



В последней реакции кислород поступает из воздуха.

В данных условиях сульфаты никеля и меди практически не взаимодействуют с мелом.

После обработки сернокислого раствора металлов мелом в осадок выпадают избыток мела, сульфат кальция (гипс), карбонат и гидроксид железа, которая частично распадается на окись железа и воду по реакции

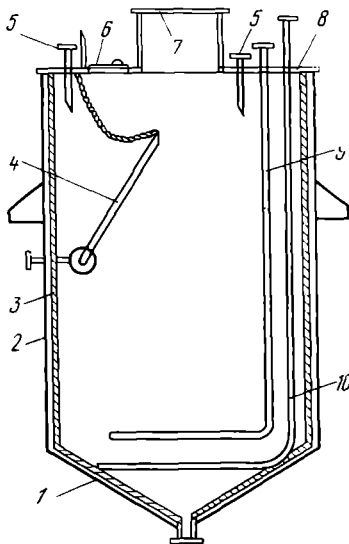
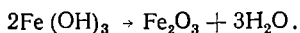


Рис. 54. Схема разварочного аппарата.

Расход мела на очистку растворов рассчитывают из следующих данных, принятых на практике: 1 кг мела на 1 кг свободной серной кислоты и 2 кг мела на 1 кг растворенного железа.

После добавления рассчитанного количества мела очищаемый раствор анализируют на содержание железа. Очистка считается законченной, если остаточное содержание железа в растворе не превышает 5% от массы в нем никеля.

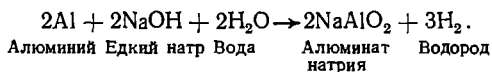
Осадок, отделяющийся на фильтр-прессе и направляемый в отвал, после промывки должен содержать не более 0,5% никеля и меди (суммарно).

Очистка сернокислого раствора мелом производится в аппарате такой же конструкции, что и для обработки отработавшего катализатора серной кислотой.

По данным промышленной практики, при тщательном проведении процесса регенерации удается извлечь до 90% никеля и до 70% меди, находящихся в отработавшем катализаторе.

Приготовление сплавного стационарного катализатора

Приготовление сплавного стационарного катализатора заключается в том, что никель сначала сплавляют с алюминием и небольшими количествами титана и других добавок, а затем полученный сплав обрабатывают раствором едкой щелочи. В результате происходящей реакции щелочь растворяет алюминий. Эта реакция выражается уравнением



Как видно из уравнения, при растворении алюминия щелочью выделяется газообразный водород. По объему выделившегося водорода судят о количестве растворенного алюминия, т. е. о степени выщелачивания алюминия из сплава. Алюминий, выщелачиваясь, оставляет после себя мельчайшие поры, поверхность которых образована нерастворившимся никелем. Этот никель и проявляет каталитические свойства.

Никель-алюминиевые сплавы содержат в среднем 50% никеля, 47% алюминия и до 3% других металлических добавок.

Основные исследования в области сплавных катализаторов проводились в Академии наук Казахской ССР (Д. В. Сокольским с сотр.). В настоящее время ведутся промышленные испытания этого катализатора на гидрогенизационных заводах Казанского, Чимкентского, Горьковского и Ташкентского масло-жировых комбинатов.

Процесс приготовления сплавного стационарного катализатора состоит из двух основных стадий: приготовление сплава и активация сплава стационарного катализатора.

Приготовление сплава. Для приготовления сплава в тигельную печь из огнеупорного материала загружают куски металлического

алюминия размером примерно 20×30 мм и металл расплавляют, постепенно повышая температуру до $\sim 1100^\circ\text{C}$. После полного расплавления алюминия с поверхности расплава снимают всплывающий шлак, после чего в него загружают никель и другие компоненты. При этом температура расплава повышается до $1300\text{—}1500^\circ\text{C}$, и он раскаляется, приобретая ярко-белый цвет. По окончании расплавления сплав охлаждают и измельчают до гранул размером $10\text{—}15$ мм.

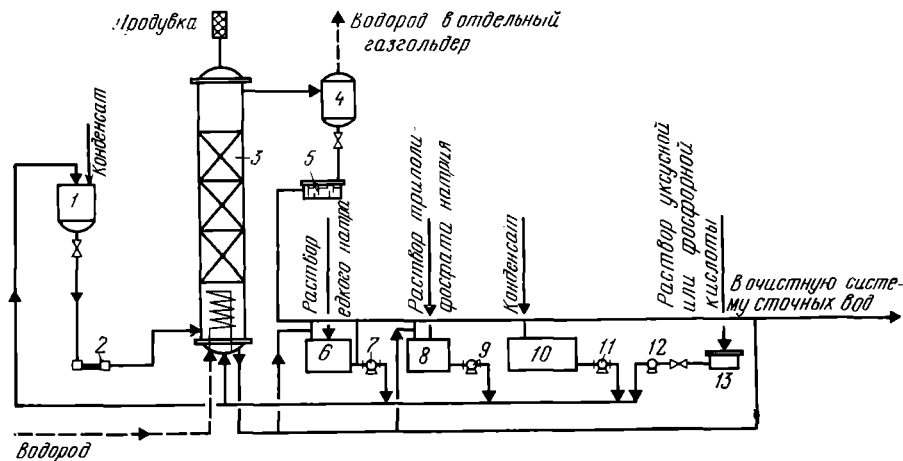


Рис. 55. Схема установки для активации и регенерации сплава.

Исходные сплавы в промышленном масштабе обычно вырабатываются предприятиями химической промышленности.

Активация сплава. Полученные гранулы сплава обрабатывают раствором щелочи до тех пор, пока не удастся извлечь $3\text{—}5\%$ содержащегося в нем алюминия.

Активация сплава производится непосредственно в колонных реакторах гидрогенизационной установки, схема которой приведена на рис. 55.

Водный раствор гидроксида натрия концентрацией $40\text{—}45\%$ из коробки 6 центробежным насосом 7 подают в промежуточный сборник 1, где его разбавляют конденсатом примерно до 10% -ной концентрации. Из сборника 1 дозирующим насосом 2 раствор щелочи подают в низ колонного реактора 3, заполненного дробленым никель-алюминиевым сплавом в количестве 6 т. Проходя через слой сплава, щелочь растворяет алюминий и через верхний штуцер собирается в сборнике 4, а из него через жироловушку 5 возвращается на циркуляцию. Непрерывная обработка сплава раствором щелочи продолжается примерно 6 ч. В процессе выщелачивания температура в реакторе поддерживается в пределах $50\text{—}80^\circ\text{C}$ за счет теплоты растворения алюминия. Водород, выделяющийся при растворении алюминия, из сборника 4 поступает

в отдельный газгольдер. Объем выделившегося водорода контролируют по заполнению газгольдера или газовым счетчиком.

Обработку сплава прекращают, когда извлекут до 5% алюминия от его первоначального содержания в сплаве, что примерно соответствует выделению 30 м³ водорода на 1 т 50%-ного сплава.

После этого катализатор отмывают конденсатом от щелочи и алюмината натрия. Для этого конденсат насосом 11 из коробки 10 подают в нижнюю часть колонного реактора. Поднимаясь, он вытекает через верхний штуцер в сборник 4 и из него через жировую ловушку 5 сбрасывается в очистную систему сточных вод. Отмывка катализатора продолжается примерно 16 ч, на что расходуется около 150 м³ конденсата.

Для улучшения контакта промывной воды с гранулами сплава в колонные реакторы одновременно подают водород, который затем, пройдя систему очистки, возвращается в технологический цикл. Окончание промывки определяют по отсутствию щелочи и отходящей промывной воде (по качественной реакции на индикатор фенолфталеин). Для ускорения промывки катализатора допускается нейтрализация остающейся в виде следов щелочи слабыми растворами уксусной или фосфорной кислоты. Для этого кислоту подают насосом 12 из мерника 13. Чтобы нейтрализовать остаточную щелочность сплава, находящегося в одной колонне, требуется примерно 6 м³ 0,5%-ного раствора уксусной кислоты. Температуру промывки и нейтрализации сплава поддерживают на уровне 50—70°С, для чего конденсат предварительно подогревают примерно до 80°С. Длительность промывки и нейтрализации около 2 ч.

По окончании промывки катализатор сушат и одновременно насыщают водородом. Для сушки сплава через колонные реакторы пропускают рафинированное масло температурой около 80°С. Постепенно температуру масла повышают до 130°С и при этой температуре сушку завершают. Сушка сплава продолжается в среднем 4 ч. Для ускорения сушки в колонну компрессором подают из газгольдера свежий водород.

До тех пор пока поверхность гранул катализатора покрыта пленкой воды, гидрогенизация масла не происходит. Поэтому об окончании сушки катализатора судят по началу интенсивного насыщения масла, сопровождающегося повышением его температуры плавления.

Регенерация катализатора. Примерно через 25—30 сут непрерывной работы активность сплавных катализаторов становится недостаточной для обеспечения требуемой производительности гидрогенизационной установки, и катализатор необходимо регенерировать.

В тех случаях, когда сплавной катализатор использовался для гидрогенизации достаточно хорошо отрафинированных масел и его активность не упала слишком резко, регенерация его активности сводится только к обезжириванию катализатора раствором триполифосфата, водной промывке и сушке под слоем масла.

Полная регенерация сплавного катализатора проводится так же, как и первоначальная активация сплава, но перед обработкой катализатора щелочью его обезжиривают, для чего используют горячие водные растворы температурой 80—90°С, содержащие 7—10% триполифосфата натрия. В тех случаях, когда катализатор использовался для глубокой гидрогенизации труднорафинируемых технических масел и жиров, в раствор вводят до 1,5% едкой щелочи.

Обезжиривание производится следующим образом. Подготовленный в коробке 8 (см. рис. 55) раствор триполифосфата натрия насосом 9 подают в сборник 1, предварительно освобожденный от гидроксида натрия, затем из сборника 1 насосом-дозатором 2 раствор прокачивают через колонну со скоростью 1—2 м³/ч. Одновременно в колонну подают водород с целью лучшего перемешивания раствора триполифосфата и облегчения удаления пленки жира с гранул катализатора. Средняя продолжительность обработки триполифосфатом натрия обезжириваемого катализатора, находящегося в одном реакторе, составляет 8 ч. После обезжиривания катализатор активируют щелочью, промывают и высушивают так же, как и при первоначальной активации сплава, но используют 30—35%-ный раствор щелочи. При этом для извлечения 8—10% алюминия от его содержания в катализаторе продолжительность выщелачивания увеличивают до 8 ч. Остальные операции не изменяются.

Сплавной никель-алюминиевый катализатор рекомендуется в основном для производства саломаса технического назначения.

Активированные сплавные никелевые катализаторы содержат значительные количества водорода. Поэтому они пирофорны, т. е. раскаляются при контакте с кислородом воздуха. Активированные сплавные катализаторы необходимо хранить либо погруженными в инертные жидкости (воду, масло, саломас), либо под слоем инертного газа или водорода, не допуская контакта их с воздухом, так как это может вызвать не только сильное разогревание, но даже загорание.

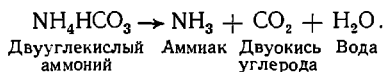
Известны и другие типы сплавных катализаторов, в том числе на основе сплавов никеля, меди и алюминия с некоторыми добавками. Принцип приготовления их мало отличается от описанного способа приготовления никель-алюминиевого катализатора.

Приготовление металлокерамического стационарного катализатора

В металло-керамическом стационарном катализаторе активным металлом является никель. Керамическим он называется потому, что в процессе его приготовления применяется обжиг, как при производстве керамических изделий. Процесс приготовления металлокерамических стационарных катализаторов состоит из следующих стадий: приготовление исходной формы гранул, которое осуществляется на специализированных катализаторных фабри-

ках химической промышленности, и активация катализатора, производимая на гидрогенизационном заводе.

Приготовление исходной формы гранул. Для приготовления исходной формы гранул порошкообразный металлический никель смешивают с двууглекислым аммонием (NH_4HCO_3) и связующим нейтральным веществом — поливиниловым спиртом. Все компоненты интенсивно перемешивают в шнековом смесителе до образования однородной массы и формуют в гранулы диаметром 3—5 мм и длиной 25—30 мм. Затем гранулы подвергают высокотемпературной обработке в печах в среде водорода. В процессе термической обработки поливиниловый спирт выгорает, а двууглекислый аммоний разлагается по уравнению



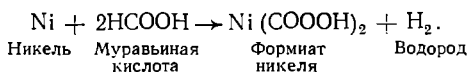
Газообразные продукты распада и водяной пар, выделяясь из гранул, пронизывают их тончайшими порами — капиллярами, на поверхности которых находится металлический никель. Благодаря этому создаются пористая структура гранул и большая поверхность контакта катализатора с жиром и водородом.

Активация никель-керамического катализатора. Она производится непосредственно в колонных реакторах гидрогенизационной установки и состоит из нескольких последовательно проводимых операций, из которых основными являются обработка гранул муравьиной кислотой, сушка, разложение формиата никеля и восстановление катализатора.

Схема опытно-промышленной установки для активации и регенерации никель-керамического катализатора приведена на рис. 56.

Обработка гранул муравьиной кислотой. Водный 20%-ный раствор муравьиной кислоты, нагретый до температуры 85—90° С, из кислотостойкого мерника 7 насосом 6 подают в низ колонного реактора 2. Раствор заполняет его и выходит из колонны через верхний патрубок, возвращаясь в коробку 5. Из этой коробки насосом 6 раствор снова подается в колонну, и, таким образом, гранулы обрабатываются методом рециркуляции раствора муравьиной кислоты. Продолжительность обработки гранул кислотой составляет примерно 6 ч. Вместо циркуляции раствора можно кипятить раствор, загруженный в колонну, в течение такого же времени.

В результате взаимодействия муравьиной кислоты с металлическим никелем на его поверхности образуется формиат никеля



Часть формиата никеля с поверхности металла переходит в раствор.

После того как достаточное количество металлического никеля прореагировало с муравьиной кислотой (о чем судят по сни

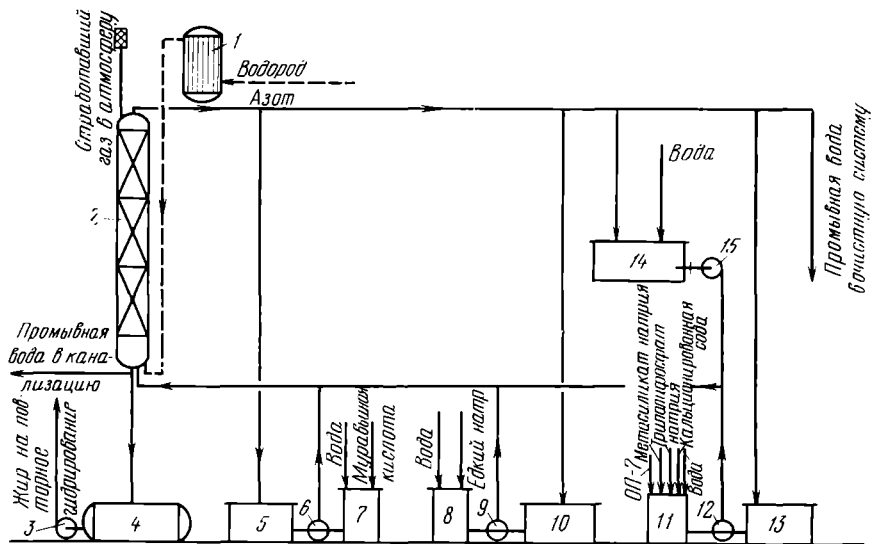


Рис. 56. Схема для активации и регенерации никель-керамического катализатора.

жению концентрации кислоты в растворе и накоплению в нем никеля в количестве 14—16 г/л) раствор из реактора через нижний вентиль сливают в коробку 5, а гранулы катализатора сушат.

Сушка катализатора. Сушку гранул вначале осуществляют в токе азота, нагретого до температуры 120°С в подогревателе 1. Азот подают в колонну до тех пор, пока содержание кислорода в отходящем газе не снизится до 1%. Отходящий газ, содержащий также влагу и некоторые другие примеси, выбрасывается в атмосферу. Затем дальнейшую сушку проводят в токе водорода. Сначала его подают непосредственно из газгольдера, и отходящий газ выбрасывается в атмосферу. Когда концентрация кислорода в отходящем газе снизится до 0,5—0,6%, водород в колонну подают от компрессора, и он начинает циркулировать в системе.

Разложение формиата никеля и восстановление катализатора. После окончания сушки гранул проводят разложение формиата никеля до металлического никеля, которое осуществляется по уравнению, приведенному на с. 155. Разложение совмещают с донасыщением катализатора водородом. Эту операцию удобнее проводить в масляной среде. Для этого колонну после загрузки катализатора заполняют жидким растительным рафинированным маслом, нагретым до температуры 220°С. Затем в колонну в течение 3—4 ч подают водород, нагретый в подогревателе 1 до температуры 220°С. Одновременно с процессом разложения формиата никеля происходит гидроге-

низация масла, и температура в реакторе за счет выделяющегося тепла реакции постепенно повышается до 270—280° С. Об окончании разложения формиата никеля судят по отсутствию примесей CO_2 и CO в отходящем водороде.

Регенерация катализатора. При правильной активации катализатора и переработке хорошо отрафинированного сырья стационарный металлокерамический катализатор сохраняет достаточную активность в течение длительного времени. Однако постепенно его активность снижается, и соответственно падает производительность гидрогенизационной установки, поэтому катализатор необходимо регенерировать.

Регенерация проводится в следующей последовательности. Из колонного реактора 2 (см. рис. 56) перерабатываемый жир (саломас) сливают в сборник 4, откуда он при необходимости насосом 3 может быть возвращен в гидрогенизационную установку. Затем катализатор тщательно обезжиривают. Для этого в колонну насосом 9 из мерника 8 подают 5%-ный водный раствор гидроксида натрия, подогретый до температуры 90—95° С. Пройдя через колонну, раствор щелочи поступает в коробку 10, из которой он насосом 9 вновь возвращается в колонный реактор. Циркуляция раствора щелочи продолжается примерно 2 ч. Вместо циркуляции нагретой щелочи можно кипятить щелочной раствор в самом колонном реакторе 2. Щелочь омыляет жир, оставшийся в порах и на поверхности гранул катализатора. Образовавшееся мыло растворяется в водном растворе и вместе с ним удаляется из реактора. Отработавший раствор щелочи, содержащий мыло, нейтральный жир и некоторые другие примеси, из коробки 10 направляют на мыловаренный завод для утилизации мыла и остатка щелочи.

После слива щелочного раствора в колонну из коробки 14 насосом 15 подают воду, нагретую до температуры 90—95° С. Промывка продолжается примерно 1 ч, после чего промывную воду собирают и добавляют к промывным водам рафинационного цеха, направляемым в систему очистки сточных вод.

Промытый катализатор обрабатывают циркулирующим горячим водным раствором моющих веществ температурой 80—90° С, содержащим (примерно, в %): препарат ОП-7 1, метасиликат натрия 2, триполифосфат натрия 0,5, кальцинированная сода 0,5. Этот раствор готовится в мернике 11, откуда насосом 12 он подается в колонный реактор 2 и из него возвращается для циркуляции в коробку 13. Циркуляция этого моющего раствора продолжается 4—5 ч.

После обезжиривания катализатор промывают горячей водой до полного удаления следов поверхностно-активных и щелочных реагентов. Горячая вода для промывки подается из коробки 14. По окончании промывки катализатор активируют таким же способом, как и свежий.

Регенерированный катализатор имеет практически такую же активность, как и свежий активированный катализатор.

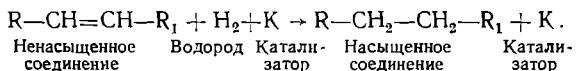
Металлокерамический стационарный катализатор разработан Московским филиалом ВНИИЖа (под руководством проф. А. А. Шмидта). В настоящее время он используется для производства пищевого саломаса на опытно-промышленной установке Саратовского жирового комбината.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие типы катализаторов применяются для гидрогенизации жиров?
2. Чем отличаются суспендированные катализаторы от стационарных?
3. Каким требованиям должны отвечать катализаторы гидрогенизации жиров?
4. Какими свойствами обладает катализатор на основе карбонатов никеля и меди?
5. Из каких стадий состоит процесс приготовления катализатора на основе формиата никеля?
6. Какими свойствами обладает катализатор на основе карбоната никеля?
7. Какая температура требуется для разложения и восстановления карбоната никеля?
8. Какое влияние оказывает медь на процесс приготовления смешанного никель-медного катализатора?
9. Как проводится регенерация отработавшего суспендированного катализатора?
10. Какие примеси снижают активность катализатора гидрогенизации?
11. Что представляет собой сплавной никель-алюминиевый катализатор? Какое назначение имеет в этом катализаторе алюминий?
12. Как готовится никель-керамический стационарный катализатор?
13. Как проводятся активация и регенерация стационарных катализаторов гидрогенизации?

Глава 9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

Реакцию гидрогенизации ненасыщенных соединений упрощенно можно представить следующим уравнением:



В реакции гидрогенизации жиров (и жирных кислот) участвуют три основных компонента: жидкие (расплавленные) жиры, газообразный водород и твердый, нерастворимый в жирах катализатор. К моменту протекания самой химической реакции водород уже растворен в жире, тогда как катализатор сохраняет свое первоначальное агрегатное состояние. Таким образом, процесс гидрогенизации протекает в системе жидкость — твердое тело, где жидкость представляет собой раствор водорода в масле, а твердое тело, как уже говорилось, — катализатор. Процессы, происходящие между веществами в различном агрегатном состоянии, называются гетерогенными. Следовательно, гидрогенизация жиров на твердом катализаторе представляет собой гетерогенный жидкофазный каталитический процесс.

Процесс гидрогенизации значительно сложнее самой химической реакции. Его можно разделить на два типа стадий: физиче-

ские, обеспечивающие контакт между всеми участвующими компонентами, и химические, включающие реакцию гидрогенизации и другие химические реакции. Совокупность протекающих физических и химических явлений и представляет собой процесс гидрогенизации. Управление этим процессом, позволяющее получать жиры с заданными свойствами, заключается в регулировании скоростей физических и химических его стадий.

ФИЗИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Как отмечено выше, насыщение непредельных соединений на катализаторе является гетерогенным процессом, основные химические превращения которого происходят на поверхности катализатора. Поэтому, чтобы происходили эти химические превращения, необходим контакт гидрируемых жиров и водорода с поверхностью катализатора.

Рассмотрим на простейшем примере, как происходит такой контакт молекул реагирующих веществ с катализатором. Допустим, что в реакторе имеется слой неподвижного катализатора, над которым находится неподвижный слой жидкого гидрируемого вещества, а над этим слоем — слой газообразного водорода. Очевидно, что сначала молекулы газообразного водорода должны проникнуть в жидкую фазу через разделяющую их границу (поверхность раздела газ — жидкость). Соответственно этому первая физическая стадия процесса заключается в растворении водорода в поверхностном слое жидкости.

Следующая физическая стадия заключается в диффузии растворенных молекул водорода в объем жидкой фазы.

В любом растворе молекулы вещества находятся в непрерывном и хаотическом движении, скорость которого зависит от их природы, размеров и температуры раствора. Чем выше температура и чем меньше размер молекул, а также чем слабее взаимодействие молекул между собой, тем с большей скоростью происходит движение молекул в растворе. Такое же явление наблюдается и в газовой фазе.

В результате движения отдельных молекул их концентрация в любой части раствора постепенно выравнивается, т. е. происходит направленное перемещение молекул данного вида из области высоких концентраций в область более низких концентраций. Такое направленное самопроизвольное перемещение данного вещества (например, растворенного водорода) называют молекулярной диффузией.

На границе раздела газ — жидкость раствор водорода в жидкости быстро насыщается, т. е. достигает максимально возможной в данных условиях концентрации. В более глубоких слоях жидкости водород сначала отсутствует. Поэтому молекулы водорода диффундируют с поверхностной пленки жидкости в ее объем, достигая области раздела фаз жидкость — твердое тело (катализатор).

Здесь начинается третья физическая стадия — диффузия водорода из жидкой фазы к поверхности катализатора.

Одновременно с водородом к поверхности катализатора диффундируют и молекулы гидрируемого вещества, так как по мере гидрогенизации концентрации этих молекул на поверхности катализатора падает и возникает движущая сила диффузионного переноса вещества — разность концентраций молекул в объеме жидкой фазы и на поверхности катализатора.

Предположим, что по окончании гидрогенизации образовавшиеся гидрированные молекулы останутся на поверхности катализатора. Тогда через некоторое время вся поверхность катализатора будет блокирована гидрированным веществом и химические реакции приостановятся. Следовательно, чтобы протекала гидрогенизация, необходима также диффузия гидрированных молекул с поверхности катализатора в объем жидкой фазы.

Таким образом, для осуществления гидрогенизации необходимо протекание следующих физических стадий:

растворение водорода на границе раздела газ — жидкость;

диффузия растворенного водорода с границы раздела газ — жидкость в объем жидкой фазы;

диффузия растворенного водорода и молекул жира из объема жидкой фазы к поверхности раздела жидкость — катализатор;

перенос гидрированных молекул с поверхности катализатора в объем жидкой фазы.

Эти физические стадии диффузии реагентов к поверхности катализатора и диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора называются стадиями массопереноса.

В приведенном примере газ, жидкость и катализатор находились в неподвижном состоянии и массоперенос осуществлялся только путем молекулярной диффузии. Молекулярная диффузия в жидкостях даже при повышенных температурах происходит довольно медленно, поэтому и массоперенос молекулярной диффузией будет медленным. Для ускорения движения реагентов к катализатору и продуктов реакции от него применяют механическое перемешивание и барботаж водорода в жидкости.

Перемешивание мешалкой позволяет более равномерно распределить частицы порошкообразного катализатора в объеме жидкой фазы. Благодаря этому, во-первых, уменьшается толщина слоя жидкости у каждой частицы катализатора, во-вторых, увеличивается доступная поверхность катализатора, так как верхние его слои не прикрывают нижние слои; в-третьих, при перемешивании слои жидкости перемещаются относительно друг друга и быстрее происходит выравнивание концентрации вещества в жидкости; в-четвертых, перемешивание даже простыми по конструкции мешалками увеличивает поверхность раздела между газовой и жидкой фазами. Следовательно, перемешивание ускоряет массоперенос вещества и тем самым процесс гидрирования. Однако мешалки промышленных гидрогенизационных автоклавов недостаточно эффективно «вработывают» водород в жидкую фазу.

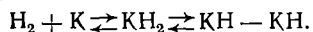
Поэтому наряду с мешалками в автоклавах применяют также барботеры водорода. Газ, проходя через мелкие отверстия в барботере, далее в виде пузырьков перемещается в жидкости, улучшая массоперенос. Барботажа газа одновременно способствует и лучшему распределению катализатора в жидкости. Таким образом, для эффективной работы промышленных автоклавов необходимо сочетание механического перемешивания и барботажа водорода.

ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Активация реагирующих веществ

Водород и гидрируемые соединения, достигшие поверхности катализатора, сталкиваются с его атомами и взаимодействуют с ними. Это взаимодействие, приводящее к образованию слоя веществ, более или менее прочно удерживаемых на поверхности катализатора, называется хемосорбцией (химической адсорбцией). В результате хемосорбции вещества активируются, т. е. становятся более способными к химическим превращениям.

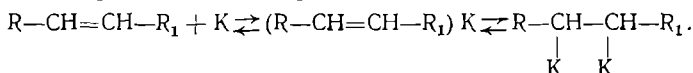
Так, например, молекулярный водород в результате взаимодействия с атомами (или группами атомов) катализатора может распаться на хемосорбированные атомы



В этом уравнении индексом K условно обозначен катализатор. Сначала молекула растворенного водорода хемосорбируется на определенных участках поверхности катализатора — активных центрах. Затем сорбированная молекула водорода KH_2 под воздействием атомов катализатора распадается на два атома водорода, каждый из которых хемосорбируется на активном центре катализатора $\text{KH} - \text{KH}$. Хемосорбированные атомы водорода во много раз более реакционноспособны, чем молекулярный водород.

Хемосорбция — процесс обратимый, т. е. атомы водорода могут вновь образовать хемосорбированную молекулу водорода, которая затем может десорбироваться в слой жидкости, окружающий катализатор.

В результате хемосорбции на катализаторе активируется и второй компонент реакции — непредельное соединение. При этом двойная связь $-\text{CH}=\text{CH}-$ может разорваться под воздействием активных центров катализатора по схеме



При подборе катализаторов стремятся к тому, чтобы катализатор хемосорбировал только молекулы, участвующие в ускоряемой реакции, а не сопутствующие вещества и конечные продукты реакции. Такие катализаторы называют избирательными, или селективными. На практике катализаторы не обладают абсолютной из-

бирательностью. Поэтому хемосорбция является процессом, в котором одновременно участвуют различные вещества, способные адсорбироваться на данном катализаторе. Так, например, на никелевых катализаторах могут хемосорбироваться линоленовая, линолевая и олеиновая кислоты либо их глицериды. Но прочность хемосорбции этих соединений различна. Наиболее прочно сорбируются молекулы линоленовой кислоты, имеющие по три этиленовые связи — $\text{CH}=\text{CH}$ —, а наименее прочно — молекулы олеиновой кислоты, имеющие одну этиленовую связь. Еще слабее сорбируются молекулы стеариновой и других насыщенных кислот, не содержащих этиленовые связи. Поэтому все ненасыщенные кислоты вытесняют с поверхности катализатора стеариновую и другие насыщенные кислоты. Вместе с тем линолевая кислота вытесняет с поверхности катализатора олеиновую кислоту, а линоленовая кислота — частично линолевую кислоту. Прочность хемосорбции линоленовой и линолевой кислот настолько велика, что они (или их глицериды) вытесняют с поверхности катализатора даже хемосорбированный водород.

Катализаторные яды

Вещества, прочность адсорбции которых на катализаторе выше, чем основных участников реакции, называют каталитическими ядами, так как они отравляют катализатор, препятствуя активации главных, целевых компонентов реагирующей системы.

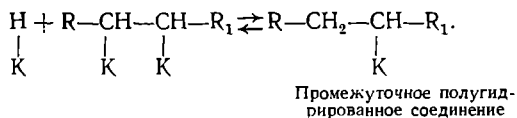
Все природные красящие вещества, имеющиеся в жирах, являются ядами катализаторов гидрогенизации. Они прочно адсорбируются на катализаторе и блокируют его поверхность, препятствуя адсорбции глицеридов непредельных кислот. Некоторые из этих веществ гидрируются или распадаются на катализаторе, после чего катализатор восстанавливает способность хемосорбировать глицериды.

К катализаторным ядам относятся: каротиноиды, разрушающиеся в процессе гидрогенизации; госсипол и его производные, фосфатиды, жирные кислоты, мыла и соединения серы. Госсипол и его производные необратимо отравляют катализатор, так как не гидрируются в обычных условиях и не распадаются на катализаторе. Свободные жирные кислоты и их мыла реагируют с металлом катализатора, образуя на нем прочно удерживаемый поверхностный слой никелевых (или медных) мыл, блокирующий активные центры катализатора.

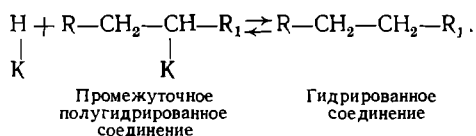
Гидрогенизация этиленовой связи

Гидрогенизация, как правило, происходит в две стадии.

На первой стадии хемосорбированный атом водорода присоединяется к одному из хемосорбированных атомов углерода этиленовой связи и при этом образуется промежуточное полугидрированное соединение



Эта стадия реакции является обратимой, т. е. атом водорода может отщепиться от промежуточного полугидрированного соединения, а затем рекомбинироваться в молекулярный водород и оторваться от поверхности катализатора. То же может случиться и с адсорбированным ненасыщенным соединением. Однако одновременно с этим может произойти и дальнейшее гидрирование другим хемосорбированным атомом водорода



Вторая стадия реакции гидрогенизации также является обратимой. Но так как гидрированное (насыщенное) соединение плохо сорбируется на поверхности катализатора, то скорость его десорбции с поверхности катализатора намного выше скорости отщепления водорода от гидрированного соединения. Поэтому в условиях промышленного процесса гидрогенизация является практически необратимой реакцией.

Скорость гидрогенизации

Скорость химической реакции выражается количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. Так как количество вещества, находящегося в единице объема, есть концентрация этого вещества, то скорость химической реакции — это изменение концентрации каждого из реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени. Скорость гидрирования можно рассчитать по формуле

$$v_r = -(C_k - C_n)/(t_0 - t_n),$$

где C_k — конечная концентрация гидрируемого соединения; C_n — начальная концентрация гидрируемого соединения; t_0 — время окончания реакции; t_n — время начала реакции.

Так как конечная концентрация гидрируемого соединения всегда меньше его начальной концентрации, то чтобы получить положительное значение скорости гидрирования, перед формулой стоит знак «минус».

Вместо концентрации самого вещества можно использовать концентрацию гидрируемых групп, например в нашем случае концентрацию ненасыщенных связей — $\text{CH}=\text{CH}$ —. Концентрация ненасыщенных связей в жирах или жирных кислотах выражается йодным числом этих веществ. Соответственно этому скорость гидрогенизации рассчитывают по формуле

$$v_r = -(\dot{a}. \text{ч.}_k - \dot{a}. \text{ч.}_n)/(t_0 - t_n),$$

где \dot{y} , \dot{c}_k — конечная величина йодного числа жира; \dot{y}_0 , \dot{c}_{k0} — начальная величина йодного числа жира.

Влияние удельной поверхности катализатора на скорость реакции. Выше указывалось, что реакция гидрогенизации протекает на поверхности катализатора. Молекулы и атомы, адсорбированные на нем, способны перемещаться по его поверхности. В результате столкновений активированных атомов и молекул происходит химическая реакция. Таким образом, чем выше концентрация адсорбированных молекул на катализаторе, тем вероятнее их столкновение и тем выше скорость реакции. С другой стороны, чем больше поверхность катализатора, тем больше на нем адсорбируется вещества и тем большее количество вещества прореагирует. Следовательно, скорость гетерогенной каталитической реакции зависит от величины поверхности катализатора и концентрации реагирующих веществ на его поверхности. Поэтому стремятся создать и применять такие катализаторы, у которых имеется наибольшая удельная поверхность. Так, например, у промышленного никелевого катализатора, осажденного на кизельгуре, удельная поверхность составляет примерно 100 м^2 на 1 г никеля. Существуют катализаторы, у которых удельная поверхность еще больше.

Большую удельную поверхность катализатору придают путем его приготовления в условиях, обеспечивающих высокую пористость и малые размеры частиц катализатора. Чем больше пористость катализатора, тем больше его удельная поверхность. Но некоторые поры могут быть такими узкими, что в них способны проникнуть молекулы водорода, но не проникают более крупные молекулы жира. Кроме того, в результате гидрогенизации глицериды жира увеличивают свой объем. Поэтому если поры катализатора недостаточно велики, то они могут забиться прогидрированным жиром (что и наблюдается на практике). Чтобы как можно большая часть поверхности катализатора была доступна для реагирующих молекул, ее делают широкопористой.

Чем выше удельная поверхность катализатора, тем его меньше надо для обеспечения требуемой скорости гидрогенизации в заданных условиях. Однако выбор катализатора ограничен, и поэтому для увеличения поверхности, на которой происходит гидрогенизация, приходится увеличивать количество катализатора, т. е. увеличивать концентрацию катализатора в гидрируемом сырье.

Скорость гидрогенизации в любой момент процесса теоретически можно определить по следующей упрощенной формуле:

$$v_M = aP_y C_k C_B C_{\text{ж}}$$

где a — коэффициент пропорциональности; P_y — удельная поверхность катализатора; C_k — концентрация катализатора в гидрируемом жире; C_B — концентрация водорода на поверхности катализатора; $C_{\text{ж}}$ — концентрация жира на поверхности катализатора.

При определенном давлении водорода в газовой фазе количество его, растворенное в жидкой фазе, также имеет определенное значение. С другой стороны, количество водорода, адсорби-

рованное на катализаторе, зависит от его концентрации в жидкой фазе, причем в области низких давлений водорода данная зависимость носит прямо пропорциональный характер. Это позволяет в приведенной формуле концентрацию водорода на поверхности катализатора заменить давлением водорода в газовой фазе, и тогда формула приобретет следующий вид:

$$v_M = aP_{\text{H}_2} b p_{\text{H}_2} C_{\text{K}} C_{\text{Ж}},$$

где b — коэффициент пропорциональности, связывающий давление водорода в газовой фазе и концентрацию водорода на катализаторе; p_{H_2} — давление водорода.

Установлено, что в условиях промышленного процесса зависимость между концентрацией гидрируемого вещества на поверхности катализатора и в объеме жидкой фазы также носит приближенно пропорциональный характер. Следовательно, концентрация гидрируемого вещества на поверхности катализатора может быть заменена йодным числом жира. Таким образом, скорость гидрогенизации можно выразить следующей приближенной формулой:

$$v_M = aP_{\text{H}_2} b p_{\text{H}_2} C_{\text{K}} \dot{y}. \text{ ч.} = K p_{\text{H}_2} C_{\text{K}} \dot{y}. \text{ ч.},$$

где K — коэффициент, учитывающий основные свойства катализатора, реагирующих веществ, температуру процесса и др., он представляет собой экспериментальную константу скорости реакции гидрогенизации и является произведением постоянных величин $aP_{\text{H}_2} b$; $\dot{y}. \text{ ч.}$ — йодное число жира.

Из этой формулы следует, что в определенных условиях скорость гидрогенизации увеличивается с повышением давления водорода и концентрации катализатора, но снижается по мере снижения йодного числа гидрируемого сырья. Кроме того, скорость гидрогенизации увеличивается с повышением температуры, так как при этом увеличивается значение константы K .

Если рассмотреть все физические и химические стадии процесса гидрогенизации в целом, то можно убедиться в том, что скорости всех этих стадий взаимосвязаны. Действительно, допустим, что в выбранных условиях скорость гидрогенизации на катализаторе очень велика, но скорость диффузии водорода из пузырьков газа в масло снизилась. Тогда довольно быстро наступит момент, когда концентрация адсорбированного на катализаторе водорода снизится и соответственно упадет скорость гидрогенизации. Скорость гидрогенизации будет снижаться до тех пор, пока количество водорода, реагирующего на поверхности катализатора в единицу времени, не сравняется с количеством водорода, поступающего к катализатору из газовой фазы за это же время.

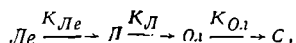
Возьмем другой случай, когда из-за отравления катализатора скорость гидрогенизации на нем резко упадет. Тогда сравнительно быстро наступит насыщение водородом всего объема жидкой фазы, и скорость массопереноса водорода из газовой фазы в жидкую снизится и достигнет уровня, соответствующего количеству водорода, перерабатываемому отравленным катализатором.

Оба этих случая встречаются в производственной практике. Первый случай характерен для гидрогенизации высококачествен-

ного сырья на активном катализаторе при высокой температуре. При этом скорость процесса ограничивается не сырьем или свойствами катализатора, а скоростью диффузии водорода. Для ускорения гидрогенизации достаточно увеличить скорость барботажного водорода или усилить интенсивность перемешивания мешалкой. Второй случай характерен для процесса гидрогенизации низкокачественного сырья на нестабильном катализаторе. При этом скорость процесса быстро падает из-за отравления катализатора примесями в сырье (и в водороде). Интенсивное перемешивание и барботаж водорода в этом случае мало влияет на скорость процесса, и для ускорения гидрогенизации следует заменять катализатор или увеличивать его количество.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В процессе гидрогенизации жиров насыщению в первую очередь подвергаются радикалы непредельных кислот с тремя двойными связями, затем с двумя двойными связями и лишь последними с одной двойной связью. Замечено, что по мере насыщения кислот с тремя двойными связями увеличивается содержание кислот с двумя двойными связями, а по мере насыщения последних увеличивается содержание кислот с одной двойной связью. Из этого следует, что в кислотах (или их радикалах) с несколькими двойными связями эти связи насыщаются не одновременно, а последовательно, стадийно. Обозначим линоленовую кислоту (с тремя двойными связями) буквой *Ле*, линолеовую кислоту (с двумя двойными связями) — *Л*, олеиновую кислоту (одна двойная связь) — *Ол*, стеариновую кислоту (нет двойных связей) — *С*. Тогда схема последовательной гидрогенизации жирных кислот различной степени ненасыщенности (т. е. с различным числом двойных связей) будет иметь следующий вид:



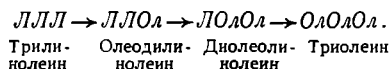
где K_{Le} , K_L , K_{Ol} — константы скоростей гидрирования кислот.

Явление последовательного насыщения жирных кислот с различным числом двойных связей называется селективностью гидрогенизации ненасыщенных кислот.

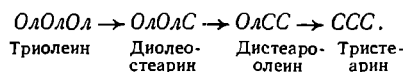
Природа этого явления рассмотрена выше. Молекулы, которые содержат кислоты (радикалы кислот) с большим числом двойных связей, лучше адсорбируются на катализаторе, чем молекулы, кислоты которых имеют меньшее число двойных связей, и поэтому гидрируются в первую очередь. Действительно, как только линолевая кислота прогидрировалась до олеиновой, так сразу же следующая молекула линолевой кислоты (или глицерида, содержащего линолеовую кислоту) вытеснит с поверхности катализатора слабее адсорбирующуюся олеиновую кислоту и начнет гидрироваться. Такая борьба за адсорбцию на поверхности катализатора теоретически может продолжаться до тех пор, пока в жидкой фа-

зе есть более легко адсорбирующиеся молекулы линолевой кислоты.

Так как жирные кислоты входят в состав глицеридов, то наряду с радикальной селективностью наблюдается и молекулярная (глицеридная) селективность. Она, во-первых, выражается в том, что в первую очередь гидрируются триглицериды, содержащие более ненасыщенные кислоты. Так, например, трилинолеин последовательно гидрируется по схеме



Во-вторых, гидрируются в первую очередь триглицериды с большим числом одинаковых ненасыщенных жирных кислот в молекуле. Так, трилинолеин гидрируется раньше, чем дилинолеоолеин, а триолеин гидрируется раньше, чем диолеостеарин



Радикальная и молекулярная селективности выражаются не только в том, что одни кислоты или одни триглицериды гидрируются раньше, чем другие, но и в том, что более ненасыщенные кислоты и глицериды гидрируются быстрее, чем менее ненасыщенные.

Линоленовая кислота при прочих равных условиях гидрируется в 3—10 раз быстрее, чем линолевая, т. е. константа скорости гидрогенизации линоленовой кислоты в 3—10 раз больше константы скорости гидрогенизации линолевой кислоты. Скорость гидрогенизации линолевой кислоты при прочих равных условиях в 50—100 раз больше скорости гидрогенизации олеиновой кислоты, т. е. константа скорости гидрогенизации линолевой кислоты в 50—100 раз больше константы скорости гидрогенизации олеиновой кислоты.

Различия в скоростях гидрогенизации триглицеридов с различным содержанием одной и той же непредельной кислоты не столь велики. Так, например, скорость гидрогенизации дилинолеоолеина в диолеолинолеин лишь примерно в два раза выше скорости гидрогенизации диолеолинолеина в триолеин, так как в данном случае гидрируются кислоты с одной и той же способностью к адсорбции на поверхности катализатора и разница в скоростях гидрогенизации возникает в основном из-за того, что дилинолеоолеин, имеющий в молекуле две линолевые группы, может с большей вероятностью адсорбироваться на катализаторе, чем диолеолинолеин, у которого в молекуле одна линолевая группа. Поэтому молекулярная селективность в целом выражена слабее, чем радикальная селективность гидрогенизации жиров.

Селективность гидрогенизации считается абсолютной, если в процессе насыщения данной кислоты образуется равное количество молекул другой ненасыщенной кислоты, число двойных свя-

зей в которой меньше на единицу. Так, например, при абсолютно селективном гидрировании подсолнечного масла его йодное число и кислотный состав будут изменяться следующим образом (табл. 15).

Таблица 15

Йодное число	Содержание жирных кислот, %			
	линолевой	олеиновой	стеариновой	
136,9	70	19	4	7
120,0	50	39	4	7
102,4	30	59	4	7
89,5	15	74	4	7
76,5	0	89	4	7
43,0	—	50	43	7
17,2	—	20	73	7
0	—	0	93	7

Из приведенных данных видно, что содержание стеариновой кислоты не изменяется до полного превращения линолевой кислоты в олеиновую. Следовательно, до этого момента сумма линолевой и олеиновой кислот в процессе гидрогенизации остается величиной постоянной, равной сумме исходных концентраций этих кислот в масле. Коэффициент селективности процесса равен 1.

Однако в большинстве случаев гидрогенизация не бывает абсолютно селективной, и содержание стеариновой кислоты в гидрогенизате постепенно увеличивается. Наибольшие отклонения от абсолютной селективности гидрогенизации наблюдаются на той стадии, когда концентрация линолевой кислоты в жире становится ниже 20% и существенно уменьшается поток глицеридов линолевой кислоты к поверхности катализатора. Мерой селективности процесса является отношение увеличения содержания олеиновой (мононенасыщенной) кислоты к снижению содержания диненасыщенной (линолевой) кислоты

$$(O_{\text{кон}} - O_{\text{нач}}) : (L_{\text{нач}} - L_{\text{кон}}).$$

Так, например в одном из опытов гидрогенизации подсолнечного масла на никель-кизельгуровом катализаторе при температуре 200°С его йодное число и кислотный состав изменялись следующим образом (табл. 16).

В интервале концентраций линолевой кислоты от 70 до 15% (пищевой саломас) коэффициент селективности гидрогенизации равен

$$(70 - 19) : (70 - 15) = 0,93.$$

Далее гидрогенизация линолевой кислоты протекала со значительно меньшей селективностью, и коэффициент селективности снизился до

$$(77 - 70) : (15 - 5) = 0,7.$$

Йодное число	Содержание жирных кислот, %			
136,9	70	19	4	7
118,7	50	38	5	7
100,6	30	57	6	7
86,0	15	70	8	7
74,8	5	77	11	7
66,2	0	77	16	7

Наконец, в области очень малых концентраций линолевой кислоты никакого возрастания содержания олеиновой кислоты не наблюдалось, т. е. скорость гидрогенизации линолевой кислоты до олеиновой была равна скорости гидрогенизации олеиновой кислоты до стеариновой. Процесс протекал абсолютно неселективно (коэффициент селективности равен нулю).

Этому моменту соответствует быстрое возрастание температуры плавления саломаса с 31—34 до 38—42° С, вызванное накоплением стеариновой кислоты в жире.

В производственной практике селективность гидрогенизации стремятся поддерживать на высоком уровне, так как при очень низкой селективности даже глубокогидрированные саломасы будут содержать заметные количества линолевой кислоты, присутствие которой во многих жировых продуктах нежелательно.

На селективность гидрогенизации непредельных жирных кислот в жирах влияют следующие факторы: природа катализатора, состояние катализатора, давление водорода, температура реакции и интенсивность перемешивания.

Влияние природы и состояния катализатора. Очевидно, что для того, чтобы гидрогенизация имела место, на катализаторе должна происходить активированная адсорбция водорода и двойной (этиленовой) связи гидрируемого соединения. Но поскольку каждая из этих химических стадий обратима, необходимо также, чтобы среднее время пребывания активированных молекул на катализаторе было не меньше времени гидрогенизации. Наконец, важно обеспечить необходимое соотношение между числом активированных атомов водорода и числом активированных двойных связей на поверхности катализатора.

Допустим, что на каком-то катализаторе хорошо адсорбируется и активируется непредельное соединение, но водород сорбируется слабо и активируется медленно, иными словами, на каталитической поверхности либо вообще отсутствует водород, либо его очень мало. Тогда либо гидрогенизации вообще не происходит (отсутствует активированный водород), либо гидрируются только те ненасыщенные молекулы, которые обладают наибольшей скоростью активации, т. е. наиболее легко активируются при контакте с катализатором.

Так, например, хорошо хемосорбируют линоленовую кислоту и гораздо хуже активируют водород и другие ненасыщенные кислоты медный или медно-хромовый катализаторы. На них в обычных условиях удается прогидрировать с большой скоростью практически только линоленовую кислоту. Поэтому эти катализаторы применяются для обработки соевого масла с целью снижения содержания линоленовой кислоты.

Иная картина наблюдается при использовании высокоактивных свежих катализаторов, которые способны быстро хемосорбировать и активировать большие количества водорода (до 200 мл водорода на 1 г никеля) и ненасыщенные кислоты, и в этом случае в первую очередь гидрируется наиболее ненасыщенная кислота, которая лучше сорбируется. Но вместе с тем из-за высокой концентрации активированного водорода на катализаторе образовавшаяся олеиновая кислота может прореагировать с водородом, т. е. прогидрироваться. Иначе говоря, из-за высокой активности катализатора и большой концентрации на нем водорода вероятность гидрирования образовавшейся олеиновой кислоты резко возрастает.

Гидрогенизация будет идти по схеме $L \rightarrow O_{\text{адс}} \rightarrow C$.

Таким образом, селективность гидрогенизации зависит от соотношения между активным водородом и активированным непредельным соединением на поверхности катализатора. С этих позиций можно оценить и влияние других факторов на селективность процесса гидрогенизации.

Влияние давления водорода. При повышении давления возрастает количество сорбированного водорода на поверхности катализатора и снижается прочность адсорбции водорода. Поэтому с повышением давления селективность гидрогенизации снижается, так как возрастает вероятность гидрогенизации молекул с различным числом двойных связей. Именно поэтому для ускорения глубокой гидрогенизации, когда селективность насыщения не играет особой роли, применяют повышенное давление водорода. Так, например, для гидрогенизации жиров и жирных кислот до высокотитрового саломаса или до тристеарина (стеариновой кислоты) применяют реакторы, рассчитанные на работу под давлением водорода до 3 МПа и более.

По этой же причине при производстве пищевого саломаса гидрогенизацию проводят под низким давлением водорода — не выше 0,2 МПа, чтобы обеспечить высокую селективность гидрогенизации.

Выше уже говорилось, что при неселективной гидрогенизации в жире накапливается стеариновая кислота. Снижение радикальной селективности сопровождается снижением молекулярной селективности, т. е. в гидрируемом жире накапливаются глицериды, содержащие два и даже три радикала стеариновой кислоты. Такие глицериды стеариновой кислоты имеют температуру плавления 50—70° С. Присутствие высокоплавких триглицеридов резко повышает температуру плавления гидрированных жиров, придает

им высокую вязкость, тугоплавкость, неоднородность консистенции и салистый вкус. Неселективно гидрированные жиры непосредственно не могут быть использованы в производстве маргариновой продукции.

Влияние температуры. Скорость диффузии реагентов существенно зависит от вязкости среды, причем повышение вязкости сильно снижает скорость диффузии очень крупных молекул триглицеридов, что в свою очередь снижает селективность гидрогенизации. Поэтому все факторы, уменьшающие вязкость гидрируемого жира, повышают скорость и селективность гидрогенизации. При температуре 200°С вязкость жиров равна примерно вязкости воды, тогда как при температуре 100°С она во много раз выше вязкости воды. Поэтому повышение температуры гидрогенизации до 180—200°С увеличивает селективность процесса, что и используется с целью получения пластичных саломасов для пищевых целей.

С повышением температуры резко возрастает скорость активации непредельных соединений на катализаторе, а также скорость побочных реакций, протекающих при гидрогенизации. Поэтому гидрогенизацию при температурах ниже 180°С применяют только на катализаторах активных и достаточно селективных в широком диапазоне температур.

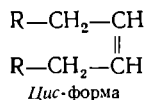
Влияние интенсивности перемешивания. Интенсивность перемешивания неоднозначно влияет на селективность гидрирования. Отсутствие перемешивания резко снижает скорость подвода реагентов и отвода продуктов реакции от каталитической поверхности. Но так как молекулы водорода в сотни раз меньше и во много раз подвижнее триглицеридов, то при отсутствии перемешивания в первую очередь тормозится диффузия триглицеридов. Из-за этого у поверхности катализатора становится мало более легко гидрируемых молекул, содержащих линолевую кислоту, и начнут гидрироваться молекулы, содержащие олеиновую кислоту, т. е. снизится селективность процесса. В дальнейшем в зоне реакции накопится тристеарин и процесс гидрогенизации резко замедлится. Перемешивание устраняет эти явления. Более того, по мере усиления интенсивности перемешивания вероятность соударения с катализатором триглицеридов, содержащих линолевую кислоту, возрастает и селективность гидрогенизации окажется высокой, даже когда содержание линолевой кислоты в гидрируемом сырье существенно снизится. Именно поэтому в современных гидрогенизационных реакторах стремятся увеличить интенсивность перемешивания, чтобы повысить скорость и селективность гидрогенизации.

Однако при очень интенсивном перемешивании резко возрастает поток водорода к поверхности катализатора. Если при этом используется высокоактивный катализатор, хорошо сорбирующий и активирующий водород, то концентрация на нем водорода может возрасти так же, как и при повышении давления. При этом селективность гидрогенизации снизится. Наиболее интенсивное перемешивание необходимо при глубокой гидрогенизации масел, жи-

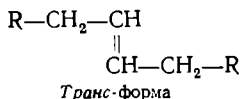
ров и жирных кислот. В этом случае повышение концентрации водорода, сорбированного на поверхности катализатора, не только повышает скорость гидрогенизации, но и устраняет (подавляет) некоторые нежелательные реакции, например взаимодействие катализатора с жирными кислотами, приводящее к образованию никелевых и медных мыл.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Изомеризация жирных кислот. Как указывалось выше, ненасыщенные жирные кислоты могут находиться в двух геометрических конфигурациях (формах): *цис*- и *транс*-форме. Кислоты в *цис*-форме построены таким образом, что углеродные части молекулы расположены по одну сторону этиленовой связи

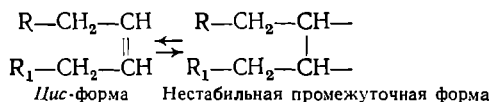


У жирных кислот в *транс*-форме углеродные части молекулы расположены по обе стороны этиленовой связи

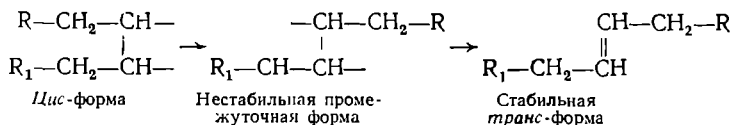


В природе встречаются главным образом *цис*-ненасыщенные кислоты, тогда как в процессе гидрогенизации значительное количество *цис*-ненасыщенных жирных кислот переходит в *транс*-конфигурацию.

Переход *цис*-формы в *транс*-форму можно упрощенно представить себе следующим образом. Сначала этиленовая связь ненасыщенной кислоты разрывается, и образуется нестабильное соединение со свободными валентностями у атомов углерода

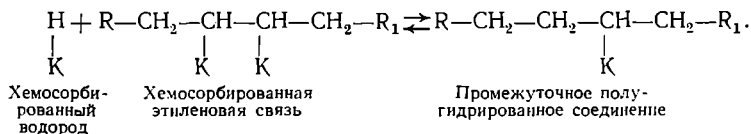


Так как не только молекулы, но и составляющие молекулу атомы и атомные группы находятся в непрерывном колебательном, вращательном и поступательном движениях, то углеродные цепи могут вращаться относительно образовавшейся одинарной —С—С—связи. В определенных условиях возможно повторное возникновение этиленовой связи в тот момент, когда углеродные цепи молекулы, вращаясь, окажутся в наибольшем удалении друг от друга



Установлено, что в отсутствие водорода переход *цис*-ненасыщенных соединений в *транс*-ненасыщенные на гидрирующих катализаторах либо вообще не происходит, либо происходит в очень малой степени. Отсюда было сделано заключение, что *цис-транс*-изомеризация ненасыщенных кислот связана с самим механизмом гидрогенизации этиленовой связи.

Действительно, на первой стадии гидрогенизации этиленовой связи образуется промежуточный полугидрированный комплекс, связанный с катализатором только одним углеродным атомом.

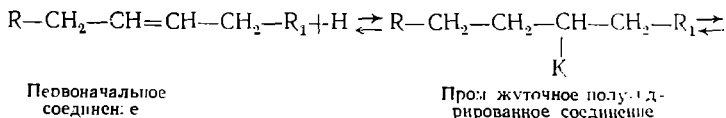


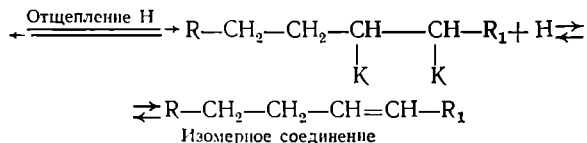
Вокруг образовавшейся углерод-углеродной связи, только один атом которой связан с катализатором К, возможно вращение углеродных цепей. Как уже указывалось, полугидрированное соединение либо далее гидрируется вторым атомом водорода, либо отщепляет ранее присоединившийся водород. При дефиците водорода на поверхности катализатора скорость отщепления водородного атома выше скорости дальнейшего гидрирования полугидрированного соединения, и вновь возникшее непредельное соединение может находиться как в первоначальной *цис*-форме, так и в *транс*-форме.

Поэтому гидрогенизация жиров в условиях малого насыщения катализатора водородом проходит не только с высокой селективностью, но и сопровождается накоплением в жире *транс*-изомеризованных жирных кислот. Вообще все факторы, способствующие повышению селективности гидрогенизации, приводят к накоплению *транс*-форм ненасыщенных кислот. Описываемый процесс продолжается до тех пор, пока соотношение между *транс*- и *цис*-формами ненасыщенных кислот не станет равным примерно 2. Это соотношение теоретически соответствует равновесию между *транс*- и *цис*-ненасыщенными соединениями в условиях химической реакции.

Переход *цис*-формы в *транс*-форму называется геометрической изомеризацией ненасыщенных соединений.

От полугидрированной промежуточной формы может оторваться либо ранее присоединившийся атом водорода, либо атом водорода у соседней группы CH_2 . В результате этого образуется не первоначальное ненасыщенное соединение, а другие ненасыщенные соединения, у которых двойная связь смещена от первоначальной на один углеродный атом.





Перемещение этиленовой связи, происходящее в процессе гидрогенизации ненасыщенных соединений, называется позиционной изомеризацией. Так как механизм геометрической и позиционной изомеризации на гетерогенных гидрирующих катализаторах одинаков, то оба вида изомеризации протекают одновременно, причем все факторы, усиливающие геометрическую изомеризацию, усиливают и позиционную изомеризацию ненасыщенных кислот.

Изомеризация непредельных жирных кислот повышает их температуру плавления, о чем свидетельствуют приводимые ниже данные для позиционных изомеров олеиновой кислоты.

Положение двойной связи (считая от карбоксила)	Температура плавления кислоты, °С
2—3	59
3—4	56,5
5—6	42,5
6—7	32—34
10—11	44—45
11—12	39

Изомеризация олеиновой кислоты приводит к тому, что селективно гидрированное растительное масло (подсолнечное, соевое, хлопковое) имеет не жидкую консистенцию, а пластичную, с определенной твердостью и температурой плавления жира — саломаса.

Так, например, если сопоставить содержание насыщенных и различных ненасыщенных жирных кислот в оливковом масле и саломасе для маргариновой продукции, то обнаружится, что их кислотный состав очень близок. Вместе с тем оливковое масло остается жидким при комнатной температуре, тогда как саломас имеет температуру плавления 31—34°С и твердость 200—300 г/см. Следовательно, отверждение масла в процессе селективной гидрогенизации, когда суммарное содержание в нем радикалов ненасыщенных жирных кислот практически не меняется, вызвано в первую очередь геометрической и позиционной изомеризацией олеиновой кислоты.

Пищевой саломас, применяемый для получения маргариновой продукции, обычно содержит 45—60% изомеризованных ненасыщенных жирных кислот.

Более высокая степень изомеризации непредельных кислот приводит к дальнейшему повышению твердости саломаса и некоторому повышению его температуры плавления по сравнению с указанной выше. Таким путем, т. е. интенсивной изомеризацией, получают из хлопкового и других масел твердый саломас, используемый для производства кондитерского жира.

Выше уже говорилось, что все факторы, повышающее селективность гидрогенизации, усиливают и изомеризацию ненасыщенных кислот. Наиболее важными факторами, влияющими на интенсивность изомеризации, являются состояние и природа катализатора, а также температура процесса. К сильно изомеризирующим относятся чисто никелевые катализаторы, например никель на кизельгуре. Чем больше кратность использования катализатора, тем (в определенных пределах) выше его относительная изомеризирующая способность. Поэтому для получения пластичного саломаса с хорошей или высокой твердостью применяют гидрогенизацию на повторно использованных катализаторах либо на их смесях с небольшим количеством свежего катализатора.

Интенсивность изомеризации резко уменьшается при понижении температуры гидрогенизации с 200 до 140°С, причем снижение скорости изомеризации более значительно, чем гидрогенизации. Поэтому для получения саломасов с пониженным содержанием различных изомеров используют восстановленные катализаторы, активные при сравнительно низких температурах, и процесс гидрогенизации проводят при 140—180°С. Наоборот, чтобы увеличить содержание изомеризованных непредельных кислот в саломасе температуру гидрогенизации повышают до 190—220°С.

Структурная изомеризация. Наряду с изомеризацией непредельных кислот при гидрогенизации происходит также перемещение жирных кислот внутри триглицеридов или между ними. Так как при этом изменяется первоначальная структура молекул, то такая изомеризация называется структурной изомеризацией триглицеридов.

Механизм перемещения жирных кислот внутри триглицеридов и между ними в присутствии гидрирующих катализаторов аналогичен механизму переэтерификации, который рассматривается в отдельной главе. Однако на гидрирующих катализаторах эта реакция протекает только в присутствии водорода, поэтому перераспределение радикалов жирных кислот триглицеридов в процессе гидрогенизации называют гидропереэтерификацией.

Примером использования гидропереэтерификации является получение пищевого саломаса из смесей жидких растительных масел с животными жирами или пальмовым маслом. Животные жиры и пальмовое масло содержат до 60% пальмитиновой и стеариновой кислот главным образом в виде высокоплавких триглицеридов. При смешении этих жиров с пищевым саломасом возрастает температура плавления смеси, снижается твердость, появляется салистый вкус. В результате гидропереэтерификации, протекающей при гидрогенизации смесей животных жиров (или пальмового масла) с жидкими растительными маслами, происходит более равномерное распределение высокоплавких жирных кислот среди триглицеридов, и в итоге получается гидропереэтерифицированный жир, который по свойствам не отличается от саломаса, вырабатываемого из одних жидких растительных масел.

Гидропереэтерификация происходит и при гидрогенизации са- мых растительных масел, что имеет важное практическое значе- ние, так как благодаря этому сглаживается отрицательное влия- ние снижения селективности гидрогенизации, наблюдаемое на конечной стадии получения пищевого саломаса.

Гидропереэтерификация усиливается с повышением темпера- туры, снижением активности катализатора и повышением содер- жания в нем окисленных форм никеля. Вместе с тем относитель- ная скорость гидропереэтерификации (по сравнению со скоростью гидрогенизации) падает с повышением давления водорода. Поэ- тому гидропереэтерификацию необходимо проводить на повторно используемом никель-кизельгуровом катализаторе при температу- ре 200—220° С и давлении водорода не более 0,2 МПа.

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Собственно гидрогенизация и изомеризация жирных кислот и триглицеридов являются важнейшими химическими реакциями, протекающими при гидрогенизации. Наряду с этими полезными реакциями происходят и нежелательные.

Из-за наличия влаги в сырье, водороде и катализаторе гидро- генизация сопровождается гидролизом триглицеридов с образова- нием свободных жирных кислот и глицерина.

В то время как средняя температура жиров в автоклаве равна примерно 200—220° С, мгновенная температура в зоне реакции, т. е. на поверхности катализатора, достигает 1000° С. В этих усло- виях возможен глубокий термический распад глицеридов, который к тому же ускоряется самим катализатором.

Эти явления объясняют нарастание кислотного числа саломас- а при гидрогенизации и накопление в нем, а также в отходящем водороде дальнейших продуктов распада жирных кислот и глице- ридов (накопление неомыляемых веществ, окиси и двуокиси угле- рода и др.).

Для подавления или во всяком случае снижения гидролиза не- необходимо применять: восстановленные катализаторы, жиры, вы- сушенные до остаточной влажности не более 0,01%, водород, вы- сушенный до остаточной влажности не более 2—5 г/м³.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что для подавления всех нежелательных побочных реакций в процессе гидрогенизации необходимо тщательно очищать сырье и водо- род, снижать температуру гидрогенизации и фильтрования саломаса.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из каких стадий складывается процесс гидрогенизации?
2. Какие условия необходимо создать в реакторе, чтобы обеспечить интен- сивное насыщение непредельных соединений водородом?
3. В чем сущность активации водорода и гидрируемого соединения?
4. В чем сущность действия катализаторных ядов? Какие вещества относят- ся к катализаторным ядам?

5. Через какие стадии проходит гидрогенизация этиленовой связи?
6. От каких факторов зависит скорость гидрогенизации?
7. В каком порядке располагаются жирные кислоты и образуемые ими триглицериды по способности адсорбироваться катализаторами гидрогенизации? Что означает селективность гидрогенизации?
8. Какие реакции изомеризации протекают в процессе каталитической гидрогенизации жира?
9. Каким образом происходят изомеризация и перемещение двойных связей непредельных жирных кислот (и их триглицеридов) на поверхности катализатора?
10. Как влияет изомеризация непредельных кислот на температуру плавления и твердость гидрированных жиров?
11. Какие реакции протекают в процессе гидропереэтерификации смесей триглицеридов?
12. Почему на повторно используемых катализаторах селективность гидрогенизации и интенсивность изомеризации выше, чем на свежих катализаторах?

Глава 10. ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

В соответствии с физико-химическими основами гидрогенизации непредельных соединений, приведенными в предыдущей главе, для осуществления технологического процесса насыщения жиров и масел необходимо обеспечить хороший контакт тщательно очищенных нагретых жиров и растворенного (диспергированного) в жире водорода с подготовленным катализатором.

Ниже приведена схема гидрогенизации жиров.

Рафинированные жиры поступают в цеховые промежуточные резервуары, из которых после проверки качества направляются на гидрогенизацию в реакторы.

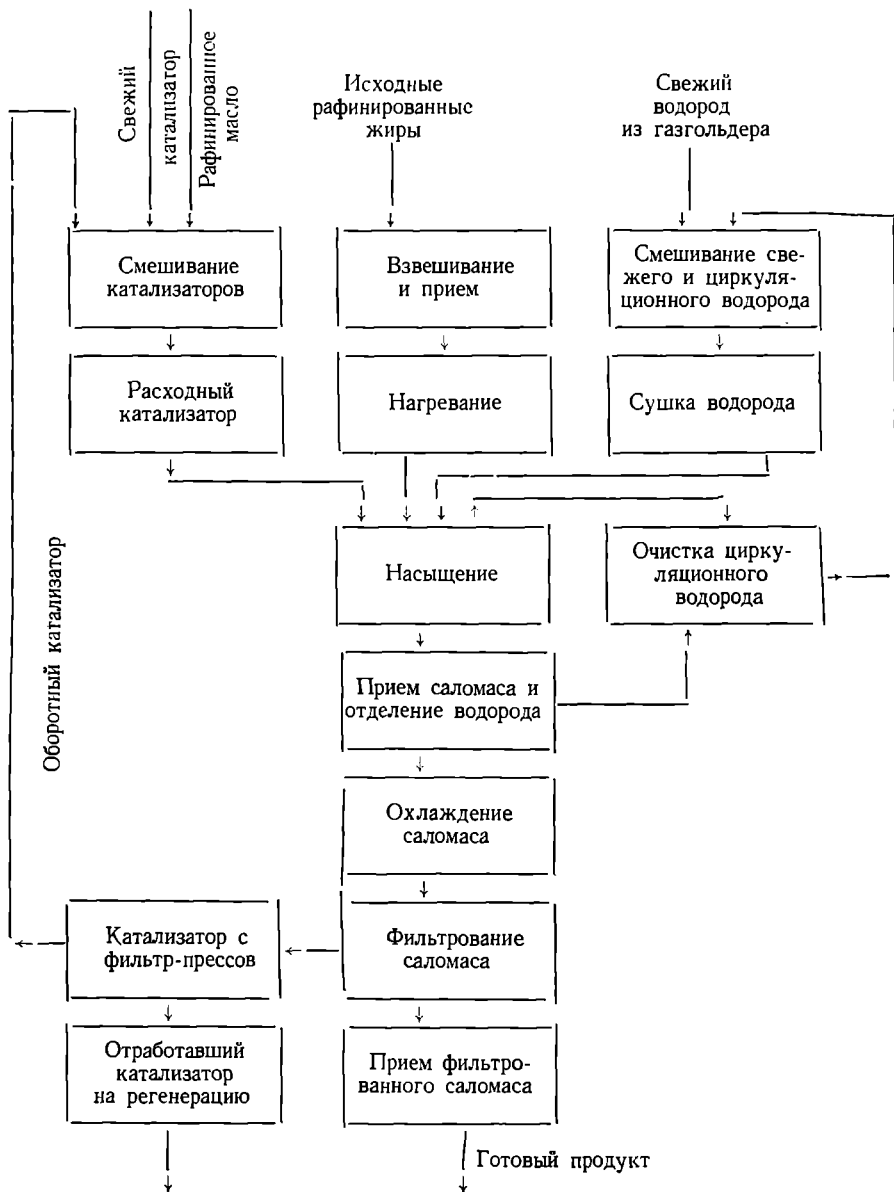
В зависимости от принятой схемы нагревание жиров до начальной температуры может производиться в отдельном подогревателе или в самом реакторе.

В реактор с нагретым жиром компрессорами подают смесь свежего и циркуляционного водорода в количестве, значительно превышающем теоретически необходимое. Избыток водорода после очистки возвращается на повторное использование.

Порядок ввода катализатора зависит от принятой технологии гидрогенизации. При работе на стационарном катализаторе его заранее размещают в реакторе, и, следовательно, дозировать катализатор не надо. При работе на суспендированном катализаторе его непрерывно или периодически вводят в гидрируемый жир в виде масляной суспензии.

По завершении насыщения полученный саломас поступает в сборник, в котором он освобождается от растворенного и механически увлеченного водорода и несколько охлаждается.

Дальнейшая обработка зависит от вида применяемого катализатора. При работе на стационарном катализаторе охлажденный саломас, как правило, направляется прямо в приемные резервуары для готового продукта. При работе на суспендированном катализаторе саломас подвергают фильтрованию для отделения от-



работавшего катализатора. Основная масса отработавшего катализатора в смеси со свежеприготовленным возвращается в процесс, а часть отфильтрованного катализатора направляется на регенерацию. Фильтрованный саломас поступает в резервуары для готового продукта.

Схема гидрогенизации на стационарном катализаторе проще, так как она исключает операции дозирования катализатора и, главное, последующую трудоемкую операцию фильтрования саломаса для отделения отработавшего катализатора. Этим объясняются проводимые в нашей стране и за рубежом поиски стационарных катализаторов гидрогенизации жиров. Трудности здесь заключаются в том, что пока не удалось разработать промышленные катализаторы длительного действия и высокой производительности.

В производственных условиях при работе на суспендированном никелевом катализаторе гидрогенизацию осуществляют периодическим или непрерывным методом, а на стационарных катализаторах, как правило, непрерывным методом.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В АВТОКЛАВАХ

Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров приведена на рис. 57. Подготовленные рафинированные жиры из запасного резервуара *12* насосом *13* через теплообменник *14*, в котором они подогреваются за счет тепла готового саломаса, подаются в реактор-автоклав *1*. Здесь жиры нагреваются при перемешивании глухим водяным паром до начальной температуры реакции 160—200°С. В нагретые жиры из мешалки *2* дозирующим насосом *3* подают порцию паспортного катализатора, который готовится из смеси свежего и повторно используемого катализатора. Свежий катализатор в виде масляной суспензии поступает в промежуточную мешалку *4*, а из нее насосом *5* перекачивается в расходную мешалку *2*. Сюда же из мешалки *10* насосом *11* подается оборотный (повторно используемый) катализатор.

Необходимая для гидрогенизации смесь свежего и циркуляционного водорода из смесителя *22* поступает в компрессор *21*, который подает ее в автоклав *1*. На пути своего движения в автоклавы водород попадает через ресивер *18* в двухсекционный холодильник *19*, в первой секции которого охлаждается водой, а во второй — рассолом от холодильной установки. Сконденсировавшаяся при охлаждении водорода влага удаляется отводчиком *20*.

Избыточный водород отводится из автоклава *1* в очистную систему, где он очищается от увлеченных примесей и возвращается в процесс.

Полученный в автоклаве *1* саломас поступает в саломасосборник *6*. Здесь из него отделяется увлеченный водород, после чего саломас насосом *15* через теплообменник *14* и холодильник *7* направляется на фильтр-пресс *8* для отделения отработавшего катализатора. Часть катализатора, утратившего свою активность, передается через мешалку *9* на регенерацию, а другая (большая) часть, поступает в мешалку *10*, из которой она перекачивается в мешалку *2*, где смешивается со свежеприготовленным катализатором и рафинированным маслом и в таком виде возвращается в процесс.

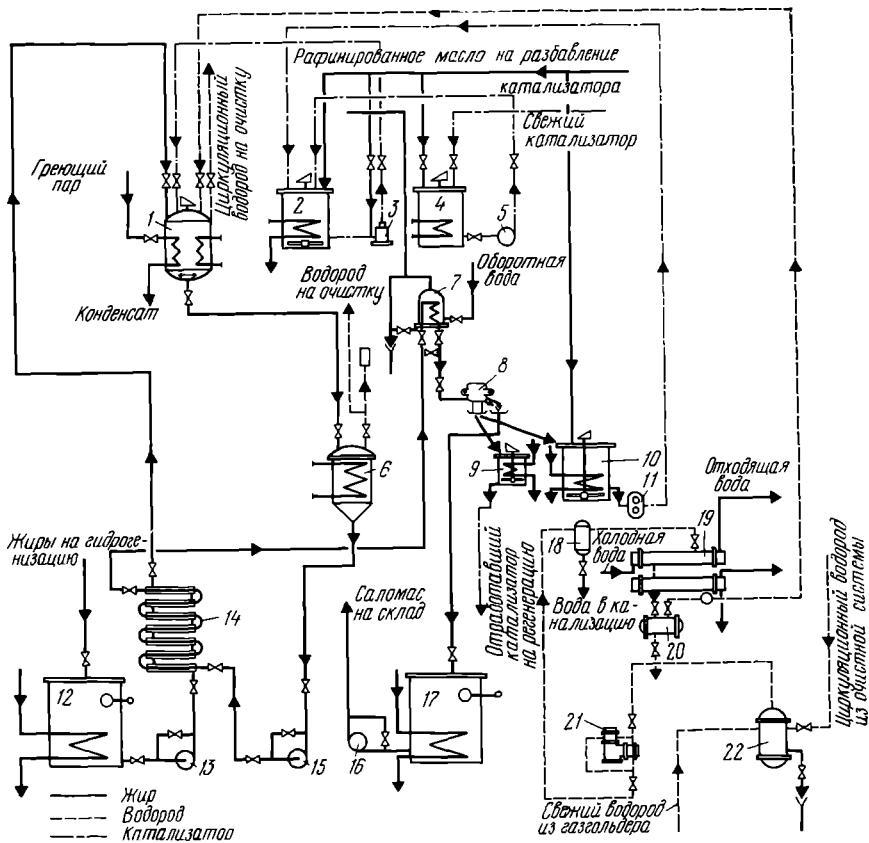


Рис. 57. Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров периодическим методом.

Саломас из фильтр-пресса 8 стекает в приемный резервуар 17, из которого после проверки качества насосом 16 перекачивается потребителям.

Все основные операции в этой схеме проводятся в аппаратах—реакторах, автоклавах.

Автоклав (рис. 58) используется как для периодической, так и для непрерывной работы. Он имеет вертикальный цилиндрический корпус 1 со сферическим дном 4 и крышкой 11.

Внутри автоклава размещено три сдвоенных спиральных змеевика 8 общей поверхностью 22 м², служащих для подогрева жира водяным паром давлением до 4 МПа. Другие три сдвоенных змеевика 2 общей поверхностью 18 м² служат для снижения температуры жира в автоклавах при гидрогенизации путем прокачки через них холодного жира.

На вертикальном валу 10 находится турбинная мешалка 7 с частотой вращения 1 с⁻¹. В месте прохождения вала через крыш-

ку помещено сальниковое уплотнение 12 с водяным охлаждением. Мешалка приводится в движение электродвигателем 13 через редуктор 14. Она предназначена в первую очередь для предотвращения оседания частиц катализатора. Кроме того, турбинная мешалка усиливает контакт гидрируемого жира с водородом.

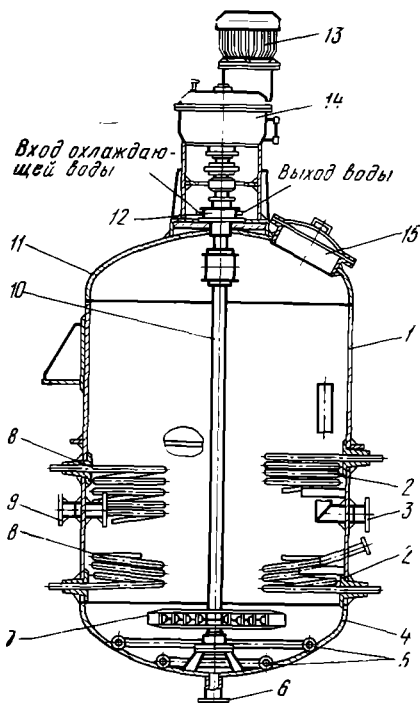


Рис. 58. Схема автоклава для гидрогенизации жиров.

Основным средством диспергирования водорода в жире является барботаж газа. Для этого в нижней части автоклава установлен барботер 5. Он состоит из двух согнутых в форме колец горизонтально расположенных труб, на нижней поверхности которых просверлены отверстия диаметром 2—3 мм. Водород, проходя через эти отверстия, разбивается на мелкие пузырьки (диспергируется).

Диспергированный водород растворяется в жире и далее растворенный водород диффундирует к поверхности частиц катализатора. Для перетока жира из одного автоклава в другой при непрерывной схеме производства служат патрубки 3 и 9, для полного опорожнения автоклава — патрубок 6.

На крышке автоклава находится люк 15, а также несколько патрубков (на рис. 58 не показаны) для подключения аппарата к различным технологическим коммуникациям и установки предохранительного клапана. Все части аппарата, соприкасающиеся с жиром, выполнены из высоколегированной нержавеющей стали.

Полная вместимость автоклава 12 м³, рабочая загрузка 6 т гидрируемого жира. При заполнении аппарата над слоем нагретого жира оставляют свободное пространство высотой около 1,5 м для того, чтобы обеспечить отделение капелек жира, уносимых отходящим водородом. Несоблюдение этого условия может повлечь перебросы гидрируемого жира и повышенные отходы.

Автоклав снабжен комплектом запорной и предохранительной арматуры и приборами, регистрирующими температуру и давление. На некоторых заводах температурный режим в автоклавах поддерживается автоматически при помощи приборов. Тем не менее автоклавщик-гидрогенизаторщик должен систематически проверять соответствие температуры заданным параметрам.

Режим гидрогенизации в автоклавах периодическим методом

Успешное проведение гидрогенизации обеспечивается соблюдением следующих основных параметров: температуры жира в автоклаве, количеством и качеством подаваемого катализатора, количеством и чистотой подаваемого водорода, давлением в системе и условиями перемешивания реагирующих веществ в аппарате. При периодическом процессе гидрогенизации указанные параметры определяют длительность пребывания жира в автоклаве и соответственно производительность аппарата.

В зависимости от типа вырабатываемого пищевого саломаса придерживаются примерно следующего режима (в часах)

Заполнение	0,3—0,4
Подогрев	0,5—0,9
Подача катализатора	0,1—0,15
Собственно гидрогенизация	2,5—4,0
Передача саломаса в саломасосборник	0,4—0,55
Полный оборот	3,8—6,0

В течение суток автоклав в зависимости от типа вырабатываемого саломаса может делать от 4 до 6 оборотов, и его суточная производительность при загрузке 6 т жиров колеблется от 24 до 36 т саломаса.

Температура. Хотя применяемые при гидрогенизации никелевые катализаторы могут работать уже при температуре 140—150° С, практически процесс проводят при более высоких температурах: при выработке пищевого саломаса из подсолнечного, хлопкового и соевого масел при 180—200° С, а из трудногидрируемых рапсового, горчичного масел или китового жира — при 200—220° С.

В процессе гидрогенизации температура жиров повышается за счет тепла реакции насыщения. Подсчитано, что в среднем снижение йодного числа гидрируемых жиров на 1 ед. сопровождается выделением тепла в количестве 3,3—3,5 кДж/кг. Следовательно, при выработке пищевого саломаса, сопровождающейся снижением йодного числа масла примерно на 60 ед. на 1 т жира, в среднем выделяется тепла

$$Q = 3,4 \cdot 1000 \cdot 60 = 204\,000 \text{ кДж.}$$

Теоретически этого количества тепла достаточно, чтобы повысить температуру гидрируемого жира почти на 100° С, т. е. можно было бы вести гидрогенизацию, предварительно подогревая исходное масло, примерно до 100° С.

Практически же тепла, выделяемого в процессе реакции насыщения, недостаточно для обеспечения интенсивного течения процесса, так как часть тепла рассеивается через стенки аппаратуры, уносится из установки водородом и саломасом, расходуется на испарение влаги и т. д. Поэтому для подогрева жиров до началь-

ной температуры процесса, поддержания оптимальной температуры (180—220°С) и компенсации тепловых потерь необходимо затрачивать дополнительное количество тепла.

Основной подогрев жиров происходит непосредственно в автоклавах, в греющие змеевики которых подается водяной пар давлением 2,5—3,5 МПа.

В целях снижения расхода пара и соответственно экономии энергетических ресурсов для нагрева жиров, подаваемых в автоклавы, используют тепло готового саломаса. Таким же образом рекомендуется подогревать водород, подаваемый компрессорами в автоклавы.

В тех случаях, когда в процессе гидрогенизации температура жира поднимается выше предусмотренной параметрами и ее нужно снизить, в охлаждающие змеевики автоклава из запасных резервуаров подают гидрируемый жир. Нагретый за счет теплообмена жир поступает на гидрогенизацию в следующий автоклав. Если этого оказывается недостаточно, необходимо уменьшить подачу водорода, что несколько замедляет реакцию насыщения.

Подача катализатора. Катализатор выполняет важнейшую функцию в процессе гидрогенизации жиров, и, как указывалось выше, тип и состав его в решающей мере влияют на физико-химические показатели вырабатываемого саломаса, особенно пищевого.

Количество катализатора, которое необходимо подать в автоклав, зависит от состава и активности самого катализатора, видов вырабатываемого саломаса и перерабатываемого жира, степени его очистки, условий ведения процесса (температуры, давления, перемешивания) и др.

Применяемый в производстве катализатор предварительно готовят в виде масляной суспензии. Загрузка катализатора ведется в расчете на никель.

Соотношение между свежим и обратным катализатором в паспортном (расходном) катализаторе зависит в основном от качества сырья и вида вырабатываемого саломаса.

На основании теоретических положений и экспериментальных исследований ВНИИЖ рекомендует следующее соотношение между свежим и возвратным катализаторами при производстве саломаса в автоклавах:

	Свежий катализатор	Возвратный катализатор
Пищевой саломас	1	9
Технический саломас	1	3

Концентрация никеля в паспортном катализаторе обычно принимается 2—5%. Для получения паспортного катализатора нужной концентрации свежий и обратный катализаторы разбавляют горячим, хорошо отрафинированным маслом, затем суспензию в мешалке 2 (см. рис. 57) тщательно перемешивают.

При выработке различных видов саломаса в автоклавы подаются примерно следующее количество паспортного катализатора (в кг никеля на 1 т саломаса):

Вид саломаса	Из подсолнечного, хлопкового или соевого масла	Из рапсового масла или китового жира
Для маргариновой продукции	1—3	2—4
Для туалетного мыла	1—3	3—4
Для хозяйственного мыла	2—4	—
Для стеарина	3—5	—

Подача водорода. Расход водорода на гидрогенизацию жиров пропорционален степени насыщения непредельных жирных кислот. Теоретический расход водорода (100%-ного) в $\text{нм}^3/\text{т}$ рассчитывается по формуле

$$B_T = 0,88 (\dot{y}.ч.м - \dot{y}.ч.с),$$

а в кг/т по формуле

$$B_T = 0,88 (\dot{y}.ч.м - \dot{y}.ч.с) d_B,$$

где 0,88 — коэффициент пропорциональности; $\dot{y}.ч.м$ — йодное число масла; $\dot{y}.ч.с$ — йодное число полученного саломаса; d_B — плотность водорода ($d_B = 0,09 \text{ кг/нм}^3$).

Пример. Рассчитать теоретический расход водорода на производство пищевого саломаса из подсолнечного масла. Йодное число масла 132, саломаса 72. Расход водорода в $\text{нм}^3/\text{т}$ составит

$$B_T = 0,88 (132 - 72) = 52,8,$$

а в кг/т составит

$$B_T = 0,88 (132 - 72) 0,09 = 4,75.$$

Теоретический расход водорода на производство различных видов и марок саломаса приведен в табл. 17.

При пользовании табл. 17 надо иметь в виду, что практический расход водорода, подаваемого в автоклавы, несколько выше. Это обусловлено рядом причин. Например, применяемый в производстве водород содержит некоторое количество примесей. Кроме того, примеси образуются в водороде в процессе гидрогенизации. Поэтому часть циркулирующего в автоклавном цехе водорода периодически или непрерывно выбрасывается в атмосферу (при продувке системы). Некоторое количество водорода растворяется в гидрируемом жире и в воде, применяемой для промывки циркуляционного водорода. По данным передовых заводов, суммарные потери водорода в процессе гидрогенизации составляют до 10% теоретического расхода.

Таким образом, практически расход водорода при производстве пищевого саломаса из подсолнечного масла (в $\text{нм}^3/\text{т}$) составит

$$B_{\Pi} = B_T \left(\frac{100 + 10}{100} \right) = 52,8 \cdot 1,1 = 58.$$

Далее приведенный в табл. 17 расход водорода рассчитан на нормальные условия: температуру 0°C и давление 0,1 МПа. Прак-

Вид вырабатываемого саломаса	Водород на гидрогенизацию масла					
	Подсолнечного со средним йодным числом 132		Соевого со средним йодным числом 131		Льняного со средним йодным числом 108	
	нм ³ /т	кг/т	нм ³ /т	кг/т	нм ³ /т	кг/т
Для пищевых целей						
с йодным числом 72	52,8	4,75	51,9	4,67	31,7	2,85
с йодным числом 65	59,0	5,31	58,1	5,23	37,8	3,40
Технический						
вид 3 с йодным числом 62	61,6	5,54	60,7	5,46	40,5	3,65
вид 4						
с йодным числом 63	60,7	5,46	59,8	5,38	39,6	3,56
с йодным числом 53	69,5	6,25	68,6	6,17	48,4	4,32
вид 5						
марки 5-1 с йодным числом 2	114,4	10,3	113,5	10,21	93,3	8,4
марки 5-2 с йодным числом 16	102,1	9,19	101,2	9,11	81,0	7,29
марки 5-3 с йодным числом 28	91,5	8,23	90,6	8,15	70,4	6,3

тически компрессоры забирают из газгольдера водород летом при температуре наружного воздуха, а зимой при 4—5° С.

Следовательно, для определения расхода водорода, подаваемого в автоклавы компрессорами, необходимо пересчитать объем водорода применительно к конкретным условиям его хранения, пользуясь данными на с. 122 и с. 149.

Пример. Компрессоры забирают из газгольдера насыщенный влагой водород при температуре 20° С. Необходимо определить его расход на получение 1 т пищевого саломаса из подсолнечного масла.

Содержание сухого газа C_T в 1 м³ влажного водорода при температуре 20° С составляет 0,977 м³ и коэффициент пересчета водорода K при температуре 20° С в газ при 0° С равен 0,932. Колебаниями давления газа можно пренебречь, так как в данном случае влияние их незначительно.

Количество водорода, расходуемое на гидрогенизацию при содержании влаги 17,4 г/м³ и температуре 20° С, составит (в м³/т)

$$B_{\text{н}} = B_{\text{п}} / (C_{\text{п}} K_{\text{н}}) = 58 / (0,977 \cdot 0,932) = 63,7.$$

Количество подаваемого в автоклавы водорода должно в 2—3 раза превосходить теоретический расход газа, для того чтобы скорость гидрогенизации не снижалась из-за недостатка водорода и плохого перемешивания.

При производительности автоклавов 42 т пищевого саломаса из подсолнечного масла в сутки и при подаче в систему в среднем тройного количества водорода по сравнению с теоретическим компрессоры должны иметь производительность на каждый автоклав (в м³/ч)

$$P_{\text{а}} = \frac{63,7 \cdot 3 \cdot 42}{24} \approx 335.$$

Из этого количества примерно 30% собственно водорода будет израсходовано на реакцию гидрогенизации, а остальное количество в виде отработанного или, как его называют, циркуляционного водорода попадет в систему очистки.

Для подачи водорода в автоклавы на отечественных заводах применяют поршневые компрессоры различных систем.

Компрессор водородный марки 2ГП завода «Борец» представляет собой машину с двумя цилиндрами, из которых один расположен горизонтально, а второй — вертикально. Оба цилиндра могут работать параллельно, подавая по 12 м³ водорода в минуту давлением до 0,3 МПа. Цилиндры можно подключать последовательно, один за другим. В этом случае производительность компрессора составляет 6 м³/мин, а давление возрастает до 1 МПа.

При последовательном включении цилиндров компрессора между ними располагается водяной холодильник для снижения температуры перекачиваемого газа.

Компрессоры завода «Борец» снабжены системой автоматических приборов, которые отключают электродвигатель при отклонении давления водорода от номинальной величины на стороне всасывания, превышении давления на стороне нагнетания, прекращении подачи в рубашки цилиндров охлаждающей воды и понижении давления смазочного масла в системе циркуляционной смазки механизма движения. Компрессоры снабжены также системой, позволяющей регулировать их производительность.

Текущее обслуживание компрессоров заключается в следующем:

наблюдение за системой автоблокировки, регулирующей давление водорода на линии всасывания и на нагнетательной линии, не допуская отклонений от нижнего и верхнего предела, установленного рабочей инструкцией; наблюдение за плотностью всех соединений как у компрессора, так и соединенных с ним трубопроводов;

обеспечение бесперебойной подачи в цилиндры компрессоров охлаждающей воды температурой не выше 40° С;

обеспечение бесперебойной работы системы смазки;

регулирование производительности компрессоров в соответствии с нагрузкой автоклавного цеха.

Давление. Давление, при котором протекает гидрогенизация, регулируется давлением водорода, подаваемого компрессорами, а также регуляторами на линии отходящего водорода. Необходимо иметь в виду, что расход электроэнергии на работу водородных компрессоров прямо пропорционален давлению, до которого газ компримируется. Поэтому давление водорода за компрессорами необходимо поддерживать на заданном уровне.

Повышение давления интенсифицирует процесс гидрогенизации. В то же время интенсификация насыщения триглицеридов снижает селективность гидрогенизации. При производстве пищевого саломаса это сопровождается повышением содержания в нем глицеридов насыщенной стеариновой и высоконенасыщенной линолевой кислот. Такой саломас склонен к расслаиванию. Кроме того, он хуже ведет себя при кристаллизации в процессе производства маргарина. Поэтому при производстве пищевого саломаса поддерживают небольшое давление, необходимое в основном для

преодоления сопротивления при прохождении водорода через аппараты (включая слой жира в автоклавах) и трубопроводы.

С учетом этого при выработке пищевого саломаса в автоклаве компрессоры создают давление порядка 0,05—0,15 МПа.

При выработке технического саломаса, особенно из трудногидрируемых жиров, стремятся использовать повышенное давление для интенсификации процесса и повышения производительности оборудования. Так, при выработке технического саломаса из высококислотных масел или жирных кислот соапстоков давление повышают до 1,5—2,0 МПа.

Осушка водорода

Наличие влаги в водороде при относительно высокой температуре гидрирования влечет за собой гидролиз жиров и соответственно рост кислотности саломаса. При этом накапливаются другие побочные продукты термического распада жирных кислот и глицерина, что увеличивает отходы и потери в производстве и ухудшает качество саломаса. Поэтому необходима обязательная осушка водорода.

Наиболее простым способом снижения влагосодержания водорода является его охлаждение. Например, при охлаждении водорода от температуры 25°С до

Рис. 59. Схема горизонтального трубчатого холодильника.

5°С содержание водяных паров в нем уменьшается с 23 г/м³ до 6,8 г/м³, или в 3,4 раза.

Для осушки применяют трубчатые холодильники горизонтального или вертикального типа, охлаждаемые рассолом холодильной установки. На рис. 59 приведена схема одного из типов многоходового горизонтального трубчатого холодильника. В цилиндрическом корпусе 1, закрытом двумя сферическими крышками 2, помещена трубчатка 4, трубы которой вальцованы или приварены к решетке 5.

Осушаемый водород поступает через патрубок 3 и отводится через патрубок 9. Охлаждающий рассол подается через патрубок 8 и, пройдя благодаря перегородкам 7 многократно в трубном пространстве, возвращается в холодильную установку через патрубок 6. Отделившийся конденсат через патрубок 10 поступает в конденсатоотводчик и далее в дренажную систему сточных вод.

При выработке пищевого саломаса в автоклавах периодического действия ВНИИЖ рекомендует придерживаться следующих параметров:

Температура масла перед подачей суспензии катализатора, °С, не ниже	180
Температура гидрогенизации, °С	200—220
Количество загружаемой масляной суспензии катализатора (в пересчете на никель), кг/т	1—1,5

Количество подаваемого водорода, м ³ /ч	350—400
Давление водорода в автоклаве, МПа	0,05—0,15
Продолжительность собственно гидрогенизации, ч	2,0—2,5

Для установления времени завершения реакции насыщения из автоклава отбирают пробу гидрируемого жира и в ней проверяют температуру плавления или показатель преломления. Если показатели саломаса соответствуют техническим условиям, то прекращают подачу водорода и полученный продукт передают в саломасосборник и далее на фильтрование для отделения отработавшего катализатора.

В освободившийся автоклав подают новую партию жира и ведут процесс аналогичным образом.

При выработке в автоклавах отдельных видов пищевого и технического саломасов со своими специфическими показателями придерживаются особых режимов гидрогенизации.

Режимы получения специальных видов саломаса

Получение саломаса для кондитерского жира. Этот саломас характеризуется твердостью 550 г/см и выше при температуре плавления 36—37° С. Этот саломас вырабатывают из хлопкового масла по следующему режиму.

Количество загружаемого в автоклав масла, т	6
Температура масла до подачи катализатора, °С	160—180
Тип катализатора	никель-ки- зельгуровый
Количество катализатора в гидрируемом масле (в пересчете на никель), кг/т	2,5—3
Среднее соотношение между свежим и возвратным катализатором	1:7
Количество водорода, подаваемого в автоклав, м ³ /ч	150—200
Температура масла перед началом интенсивной подачи водорода в автоклав, °С	180—190
Температура гидрогенизации, °С	180—220
Продолжительность собственно гидрогенизации, ч	2—3
Продолжительность цикла работы автоклава, ч	4—5

Корректировка качества вырабатываемого саломаса производится путем изменения температуры гидрогенизации и соотношения между свежим и возвратным (оборотным) катализаторами.

Получение саломаса для кондитерского жира повышенной твердости. Этот саломас имеет температуру плавления 42—43°С и используется для выработки кондитерского жира — заменителя какао масла — методом последовательной переэтерификации.

Саломас для заменителя какао масла получают гидрогенизацией смесей, содержащих в среднем 75% пальмоядрового и 25% хлопкового, или пальмового масел.

Процесс гидрогенизации проводят в две стадии периодическим методом при соблюдении технологического режима, приведенного ниже.

Первая стадия

Количество загружаемой в автоклав смеси масел, т	6
Температура начального нагрева масла, °С	160—170
Количество подаваемого оборотного катализатора в расчете на никель, кг/т	0,25—0,35
Количество подаваемого водорода, м ³ /ч	100—150
Продолжительность гидрогенизации на оборотном катализаторе (до достижения температуры масла в автоклаве 180—190 °С), ч	до 0,5

Вторая стадия

Температура жира в автоклаве, °С	180—190
Количество подаваемого свежего катализатора (в пересчете на никель), кг/т	0,5—1
Тип катализатора	никель-медный или смесь никель-кисельгурового (30—35%) с никель-медным (70—65%)
Продолжительность гидрогенизации на свежем катализаторе, ч	3—4
Максимальная температура гидрогенизации, °С	220

Процесс гидрогенизации (через 0,5—1 ч) контролируют по возрастанию температуры плавления и снижению показателя преломления.

В случае низкой скорости нарастания температуры плавления саломаса необходимо увеличить на первой стадии количество возвратного катализатора.

Если твердость саломаса не соответствует заданной, следует повысить содержание пальмоядрового масла в гидрируемой смеси до 80—90% и температуру плавления саломаса до 45—46°С.

Получаемый таким образом саломас подвергают переэтерификации по режиму, описываемому ниже (см. гл. 11). В результате переэтерификации температура плавления жира снижается до 35—37°С, а твердость сохраняется на уровне не ниже 800 г/см.

Получение саломаса с низким йодным числом. В ряде отраслей промышленности при выработке пищевых поверхностно-активных веществ, киноплёнки и т. д. требуется саломас с йодным числом не выше 1. Для выработки такого саломаса используются пищевые животные жиры, например свиной топленый жир, или некоторые виды растительных масел, например хлопковое. При выработке саломаса в автоклавах периодическим методом придерживаются следующего режима.

Тщательно отрафинированный, высушенный и отбеленный жир закачивают в автоклав и нагревают глухим паром при перемешивании до температуры 160—170°С. При этой температуре в автоклав подают порцию масляной суспензии никеле-медного катализатора из расчета 4—6 кг/т и примерно такое же количество возвратного катализатора. Гидрогенизацию ведут при температуре 220—240°С в течение 4—5 ч при интенсивном перемешивании

механической мешалкой и водородом. Количество подаваемого свежего водорода при загрузке в автоклав 6 т жиров составляет 400—500 м³/ч. Избыточный водород отводится в очистную систему.

Когда йодное число саломаса снизится до 1 (показатель преломления при 60°С 1,4457—1,4467), его выдавливают из автоклава в саломасосборник, охлаждают до температуры 120°С и фильтруют для отделения отработавшего катализатора.

Для интенсификации процесса специалисты Московского филиала ВНИИЖ предложили в масляную суспензию катализатора добавлять некоторые инертные материалы, например смесь из равных количеств волокнистого асбеста и активированного угля. Эти добавки, получившие название «детоксиканты», вводят из расчета 5—10 кг/т.

Детоксиканты, по-видимому, сорбируют примеси, имеющиеся в гидрируемых жирах, предупреждая оседание их на катализаторе, сопровождающееся его отравлением.

При выработке саломаса с низким йодным числом в больших количествах целесообразно вести гидрогенизацию в колонных аппаратах под давлением.

Периодические методы гидрогенизации применяются главным образом при выработке сравнительно небольших количеств саломаса с особыми физико-химическими показателями или при переработке небольших количеств сырья, масса которого недостаточна для ведения процесса непрерывным методом.

Во всех остальных случаях следует вести гидрогенизацию непрерывным методом, который отличается повышенной производительностью оборудования и снижением трудоемкости.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ НЕПРЕРЫВНЫМ МЕТОДОМ В БАТАРЕЕ АВТОКЛАВОВ

Для производства основных видов и марок пищевого и технического саломаса на отечественных заводах в качестве типовой принята схема гидрогенизации непрерывным методом на суспендированном катализаторе в батарее из трех последовательно соединенных автоклавов.

Типовая аппаратно-технологическая схема состоит из трех схем-контуров: схемы-контура движения жиров; схемы-контура движения водорода и схемы-контура движения катализатора. На практике все эти схемы объединены в единую взаимосвязанную технологическую схему гидрогенизации. Ниже приводится описание каждой схемы-контура.

Схема движения жиров в автоклавном цехе (рис. 60). Рафинированные масла, жиры или их смеси из расходного резервуара 3 одним из насосов 4 через теплообменник 5 поступают в первый по ходу процесса автоклав 8 батареи. В первый автоклав подается также масляная суспензия катализатора и водород, который идет одновременно во все автоклавы батареи. Из первого автоклава через переливной патрубков смесь жира с катализатором

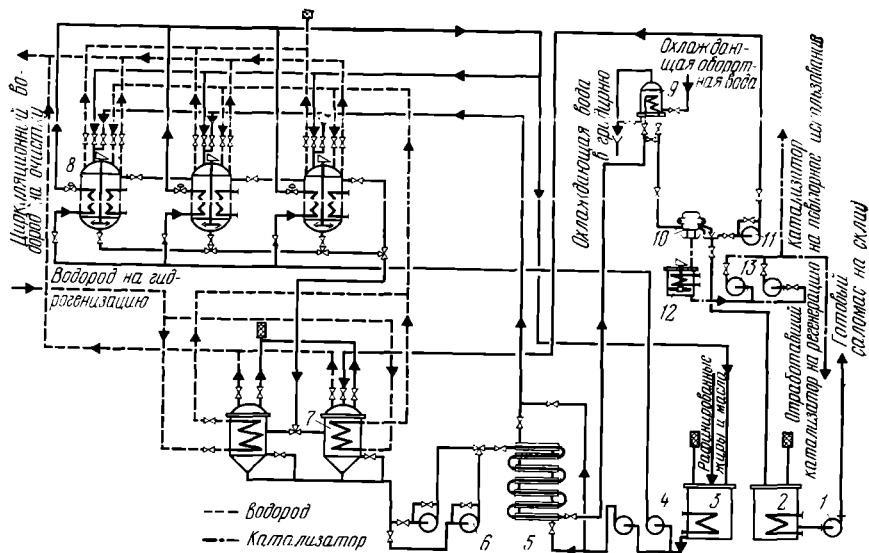


Рис. 60. Аппаратурно-технологическая схема движения жиров в автоклавном цехе.

переходит во второй автоклав установки и таким же образом в третий. Во время нахождения в автоклавах жир постепенно насыщается водородом и превращается в саломас. Из третьего автоклава саломас непрерывно поступает в один из саломасосборников 7, в котором он освобождается от водорода.

Следующей операцией является отделение саломаса от отработавшего катализатора. Для этого саломас из сборников 7 насосом 6 перекачивают через теплообменник 5, где он отдает часть своего тепла свежему жиру, поступающему на гидрогенизацию. Далее саломас пропускают через змеевиковый холодильник 9, в котором он охлаждается циркулирующей водой до температуры 110—120°C. При этой температуре саломас поступает на фильтр-пресс 10, на салфетках которого отделяется отработавший катализатор. Фильтрованный саломас стекает в сборную коробку 2, из которой после проверки качества он насосом 1 откачивается на склад. Мутные порции фильтрата насосом 11 возвращаются в саломасосборник 7 и затем подаются на повторное фильтрование. Снятый на фильтр-прессах катализатор поступает в мешалку 12. После проверки активности его насосом 13 либо возвращают в процесс на повторное использование, либо направляют на регенерацию.

В теплообменнике 5 исходные жиры подогреваются до температуры 90—140°C за счет тепла готового саломаса. Дополнительный подогрев жиров в автоклавах до начальной температуры гидрогенизации осуществляется паром высокого давления 2,5—

3,5 МПа, подаваемым в змеевики автоклава, а также за счет тепла, выделяемого в ходе реакции водорода с ненасыщенными жирными кислотами жиров. Если температура жиров в автоклавах поднимается выше установленной, то жиры охлаждаются маслом, которое прокачивается насосом 4 через встроенные в автоклав охлаждающие змеевики.

Трубопроводы проложены так, что каждый из автоклавов может работать самостоятельно в периодическом режиме.

Схема движения водорода в автоклавном цехе. Для интенсификации процесса гидрогенизации жиров количество водорода, подаваемого в автоклавы, увеличивают в 2—3 раза по сравнению с его количеством, расходуемым на реакцию насыщения. Отходящий из автоклавов водород уносит с собой некоторое количество примесей в газообразной, паровой и капельно-жидкой форме. Примеси, содержащиеся в водороде, замедляют процесс гидрогенизации. Кроме того, большинство примесей обладает резким неприятным запахом, который передается саломасу. Поэтому отходящий водород очищают с целью удаления примесей. Часть газообразных продуктов, которые не удаляются при очистке, периодически или непрерывно (автоматически по заданной программе) выдувается в атмосферу. Одна из принятых схем движения водорода в автоклавном цехе приведена на рис. 61.

Водород, выходящий из автоклавов и отделившийся от саломаса в сборниках, поступает в центробежный каплеотделитель 11. Здесь отделяется основная масса жировых примесей, находящихся в капельно-жидком состоянии. Скопившийся жир из каплеотделителя собирается в сборнике 12, из которого насосом 13 откачивается на переработку в технический саломас. Водород из каплеотделителя передается в водородный скруббер 10, в котором он промывается холодной водой. При этом конденсируется часть водяных паров и паров жирных кислот. Промывная вода через обогреваемый переливной бачок 9 стекает в жироловушку 14, в которой отделяются жировые примеси. Эти примеси собираются в бачок 15, а затем насосом 16 откачиваются из него в специальный сборник технического жира.

Из водяного скруббера 10 водород поступает в щелочной скруббер 8 для обработки гидроксидом натрия. Щелочь связывает кислые примеси, в том числе двуокись углерода и летучие низкомолекулярные жирные кислоты. После щелочного скруббера водород поступает в скруббер 7 — пустотелый аппарат, заполненный керамическими кольцами. Здесь водород освобождается от капелек раствора щелочи, увлеченных им из аппарата 8.

Очищенный циркуляционный водород поступает в смеситель 5, в котором он смешивается со свежим водородом, поступающим из газгольдера. На трубопроводе между аппаратами 5 и 7 установлен автоматический газоанализатор 6. Если в очищенном циркуляционном газе содержание водорода опускается ниже установленного на данном заводе уровня и, во всяком случае, ниже 85%, автоматически открывается клапан продувки, газ выдувается в ат-

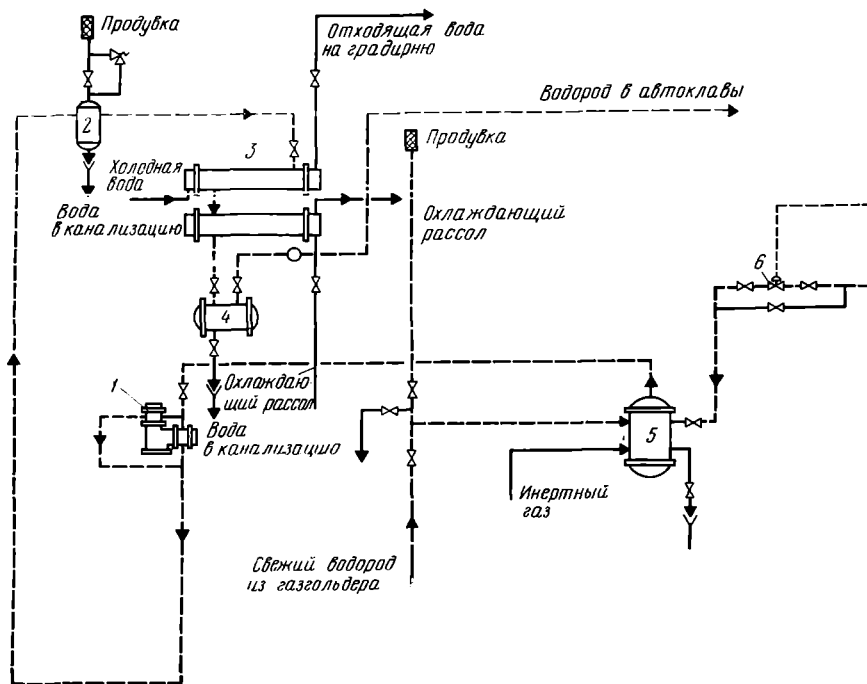
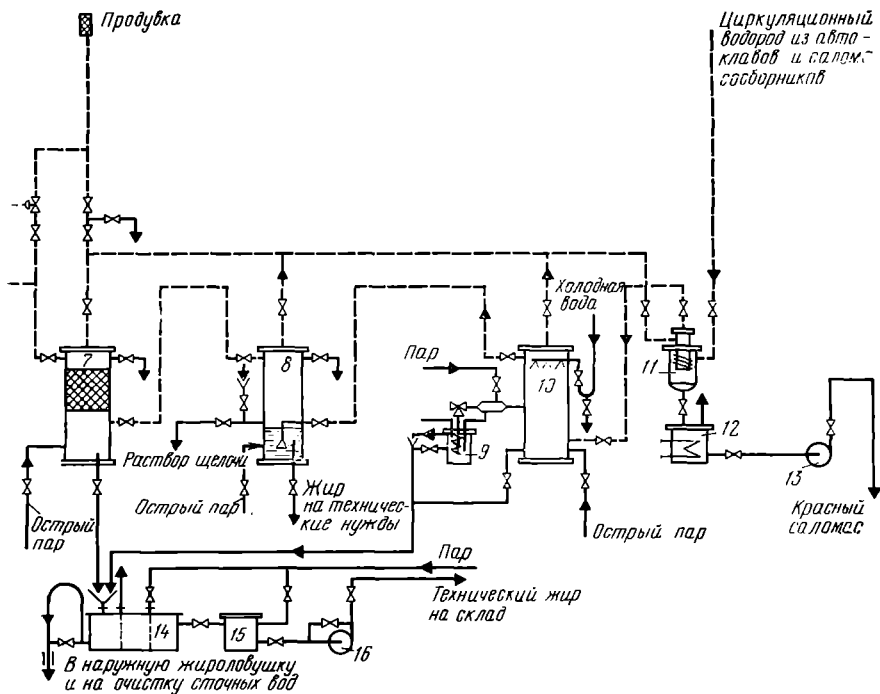


Рис. 61. Аппаратурно-технологическая схема движения водорода в автоклавном

мосферу, и вместо него из газгольдера поступает свежий водород. Среди жировых примесей, уносимых отходящим водородом, многие имеют высокую температуру плавления, при охлаждении застывают и откладываются на стенках аппаратов, в трубах и арматуре. В последнем случае они могут закупорить движение охлаждающей воды. Для предупреждения этого явления к скрубберам 7, 8 и 10 подведен острый водяной пар, которым периодически пропаривают систему.

Из аппарата 5 смесь свежего и циркуляционного водорода засасывается компрессором 1, который через ресивер 2 передает его в двухсекционный трубчатый холодильник-конденсатор 3. Здесь водород охлаждается сначала холодной водой, а затем рассолом от холодильной установки до температуры 3—5°C, в результате чего содержание водяных паров в нем снижается до 6—7 г/м³. Сконденсировавшаяся влага через сборник 4 сбрасывается в канализацию, а водород направляется в автоклавы. Для повышения температуры водорода и улучшения теплового баланса автоклавов водород до поступления в автоклавы пропускают через змеевиковые теплообменники, размещенные в саломасосборниках. Здесь температура водорода повышается за счет тепла саломаса до 120—140°C.



цехе.

В описываемой схеме участок очистки циркуляционного водорода довольно громоздок, и, кроме того, при работе по этой схеме образуется значительное количество кислых промышленных стоков с резким неприятным запахом, трудно поддающихся очистке.

ВНИИЖем разработана другая схема, обеспечивающая высокую степень очистки циркуляционного водорода при незначительных количествах промышленных стоков (рис. 62).

Очистка циркуляционного водорода в этой схеме в основном осуществляется за счет его охлаждения в трубчатых холодильниках до температуры, при которой многие примеси конденсируются, выпадают в осадок и отделяются от газа.

Как и в первой схеме, отходящий из автоклавов водород проходит через центробежный каплеотделитель 1, в котором отделяется большая часть примесей, находящихся в капельно-жидком состоянии. Затем водород последовательно проходит в трубчатые холодильники 2 и 3. В первом из них он охлаждается холодной циркулирующей водой, а во втором — рассолом от холодильной установки. Конденсирующиеся и отделяющиеся примеси собираются в сборниках 9, 10 и 11, из которых по мере накопления они направляются на склад. Охлажденный водород после рассольного холодильника 3 переходит в водяной скруббер 4, где промывает-

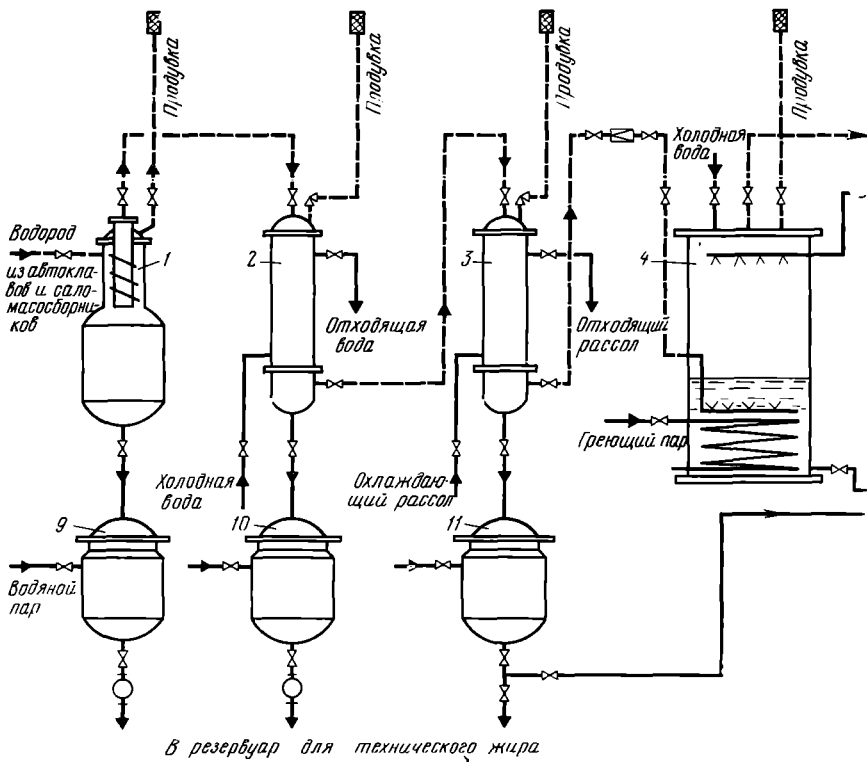
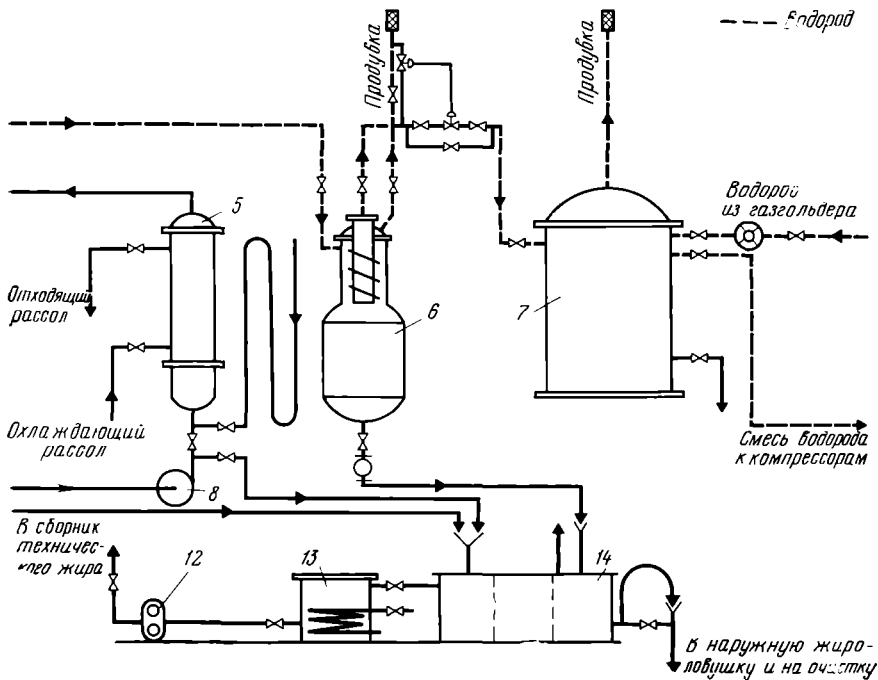


Рис. 62. Аппаратурно-технологическая схема очистки циркуляционного

ся охлажденной водой, циркулирующей по замкнутому контуру. Циркулирующая вода, охлажденная рассолом в трубчатом холодильнике 5, насосом 8 возвращается в скруббер 4 и промывает водород. Когда содержание примесей в воде превышает заданный уровень, отработавшая вода через жироловушку 14 сбрасывается в очистную систему сточных вод. Промытый в скруббере 4 водород пропускается через второй центробежный каплеотделитель 6, где освобождается от увлеченных капель воды, и направляется в смеситель 7, в котором смешивается со свежим водородом. Из смесителя водород направляется к компрессорам. Дальнейшее движение водорода, его осушка и подогрев осуществляются, как и в первой схеме.

Жиры, отделившиеся в жироловушке 14, собираются в обогреваемом баке 13, из которого насосом 12 перекачиваются на склад.

Схема движения катализатора. На основе практики отечественных гидрогенизационных заводов разработана схема многократного использования дисперсного катализатора. По этой схеме катализатор, участвующий в процессе насыщения, после отделе-



водорода.

ния от саломаса не направляется полностью на регенерацию, а в основном в смеси со свежим катализатором возвращается в процесс. Кратность использования катализатора зависит от многих факторов, основными из которых являются: тип и активность самого катализатора, степень очистки гидрируемых жиров от примесей, способных отравлять катализатор, чистота применяемого водорода, вид и марка вырабатываемого саломаса.

При выработке пищевого саломаса суспендированный никелевый катализатор обычно используется 8—10 раз, при выработке технического саломаса — 3—6 раз.

Схема движения катализатора в автоклавном цехе приведена на рис. 63. Из мешалки 4 насосом 5 свежий катализатор передают во вторую мешалку 2, где из него и оборотного катализатора готовится смесь паспортного катализатора. Он представляет собой суспензию катализатора в масле концентрацией никеля 2—5%. Паспортный катализатор насосом-дозатором 3 подается в первый по ходу процесса автоклав 1 (он может при необходимости подаваться в каждый автоклав батареи) и далее движется вместе с

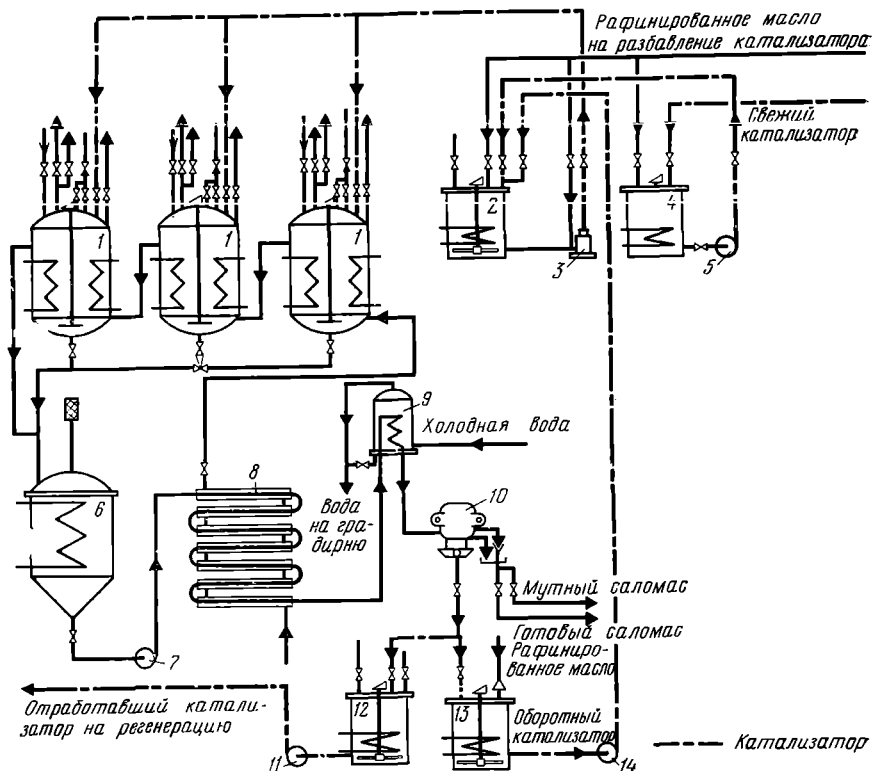


Рис. 63. Аппаратурно-технологическая схема движения катализатора в автоклавном цехе.

саломасом, проходит в саломасосборник 6, насосом 7 подается в теплообменник 8, водяной змеевиковый холодильник 9 и поступает в фильтр-пресс 10. Здесь он отделяется от саломаса. Во время разгрузки фильтр-пресса снятый катализатор попадает в противень, а из него в одну из мешалок 12 или 13. По образцу отработавшего катализатора в лаборатории определяют его активность и в зависимости от полученных результатов часть катализатора отправляют насосом 11 на регенерацию, а остальной катализатор разбавляют рафинированным маслом и насосом 14 возвращают в автоклавный цех для приготовления паспортного катализатора.

В целях снижения трудоемкости производства в промышленности в последние годы внедряется централизованная регенерация катализатора. Для этого отработавший катализатор помещают в крафт-мешки (или еще удобнее в контейнеры) и передают на склад для отгрузки на предприятия, занимающиеся регенерацией или утилизацией металлов из отработавшего катализатора.

Режим работы батареи автоклавов

В процессе обслуживания батареи автоклавов необходимо выдерживать предусмотримый инструкциями технологический режим, поддерживать постоянное качество саломаса в соответствии с требованиями стандарта и обеспечивать максимальную производительность оборудования.

Для этого аппаратчик гидрогенизационной линии должен периодически отбирать пробы саломаса из автоклавов на анализ, ускоренным методом определять температуру их плавления или показатель преломления и передавать эти пробы в лабораторию для более полного анализа.

На основании данных анализа он должен регулировать следующие параметры процесса: температуру в автоклавах, количество подаваемого водорода, количество подаваемой суспензии катализатора и его активность, количество подаваемого в установку жира. При регулировании параметров необходимо лишь в последнюю очередь изменять в сторону снижения скорость подачи жира. Поддерживать максимальную производительность установки при требуемом качестве саломаса следует путем увеличения подачи катализатора и водорода, повышения температуры жира в автоклавах.

При выработке саломаса в батарее автоклавов процесс гидрогенизации начинается в первом из них по ходу, продолжается во втором и заканчивается в третьем автоклаве. При нормальных условиях работы температура жира и температура плавления саломаса в автоклавах повышаются (табл. 18, 19).

Т а б л и ц а 18

Вид саломаса	Температура жира, °С		
	I автоклав	II автоклав	III автоклав
Пищевой всех марок из подсолнечного, соевого и хлопкового масел	190—200	210—220	210—220
То же из рапсового масла и китового жира	210—220	220—225	225—230
Технический, вид 3 и 4, из всех видов масел	190—200	220—240	230—250

Т а б л и ц а 19

Вид саломаса	Температура плавления саломаса, °С		
	I автоклав	II автоклав	III автоклав
Пищевой			
из подсолнечного и соевого масел	22—24	26—29	31—33
из хлопкового масла и китового жира	25—28	26—29	32—33
Технический			
вид 3 (для туалетного мыла)	32—34	36—40	39—43
вид 4 (для хозяйственного мыла)	33—37	42—45	45—49

Из данных в табл. 18 видно, что наибольшее повышение температуры плавления и соответственно поглощение водорода происходят в первом автоклаве батареи. Учитывая это, необходимо следить, чтобы в него поступало достаточное количество водорода.

Для подачи водорода в автоклавы применяют такие же водородные компрессоры, как и при гидрогенизации жиров периодическим методом. Расчетами установлено следующее примерное распределение количества водорода, подаваемого в каждый из автоклавов при выработке пищевого саломаса:

Количество водорода,	I	II	III
м ³	520—570	350—280	280—230
%	45—50	30—25	25—20

Примерно таким же образом распределяют подачу водорода в автоклавы при выработке других видов саломаса. Распределение водорода осуществляется вентилями и задвижками на линиях.

Так как наиболее интенсивно процесс идет в первом автоклаве, в который вместе с жиром поступает весь катализатор, необходимо следить, чтобы при выработке пищевого саломаса температура жира на выходе из первого автоклава не превышала указанную в табл. 18, так как в противном случае получается саломас повышенной твердости. Наоборот, снижение температуры жира в первом автоклаве приведет к получению расслаивающегося саломаса твердостью ниже предусмотренной ОСТом.

При производстве саломаса средняя производительность в час батареи из трех автоклавов (емкость каждого 12 м³) при расчетной загрузке в каждый автоклав 6 т жиров составляет:

Пищевого, т	6,0
Технического	
марки 3 (для туалетного мыла)	4,0
марки 4 (для хозяйственного мыла)	3,5
марки 5 (для стеарина с йодным числом не выше 30)	3,1

Длительность пребывания гидрируемых жиров в автоклавах зависит от производительности батареи и колеблется в следующих пределах:

Производительность батареи, т/ч	7	6	5	4	3
Длительность пребывания жиров в автоклавах, ч	2,6	3	3,6	4,5	6,0

Передовые предприятия, работающие на качественном сырье, чистом водороде и правильно подготовленном катализаторе, превышают приведенные нормы производительности батареи.

Очистка циркуляционного водорода

Водород, отходящий из автоклавов, несет с собой значительное количество примесей, главным образом разнообразных газов: окиси углерода, двуокиси углерода, метана, азота, кислорода и т. д.

Часть этих газов находилась в свежем водороде. По мере присоединения самого водорода к двойным связям гидрируемых жиров концентрация примесей в циркулирующем водороде повышается.

Некоторое количество газообразных примесей образуется за счет глубокого распада триглицеридов при высокой температуре гидрогенизации.

К примесям, находящимся в виде пара, относятся водяной пар, внесенный в аппаратуру жиром и водородом, а также пары некоторых жирных кислот и продуктов их более глубокого распада.

К примесям, находящимся в капельно-жидком состоянии, относятся собственно жиры (триглицериды) и жирные кислоты, механически увлекаемые водородом из автоклавов.

Принятая на гидрогенизационных заводах схема очистки циркуляционного водорода предусматривает поэтапное удаление разнообразных примесей.

Водород, отходящий из автоклавов, имеет температуру 150—160°C. При работе батареи автоклавов количество его, переходящее в очистную систему, составляет 1400—1500 м³/ч.

Отделение механически увлеченных жиров. На первой стадии отделяются примеси, находящиеся в капельно-жидком состоянии. Для этого водород пропускают через каплеотделители различной конструкции. Эффективно работает центробежный каплеотделитель (рис. 64). В цилиндрическом корпусе 1 со сферическим приваренным дном 2 и съемной крышкой 7 расположен вставной цилиндр 5, внутри которого находится спираль 6. Витки спирали приварены к отводной трубе 4. Циркуляционный водород, отходящий из автоклавов, поступает в каплеотделитель через патрубок 9. Под влиянием центробежной силы, развиваемой потоком водорода, капли жира отбрасываются к стенкам цилиндра 5, стекают вниз и выводятся из аппарата через патрубок 3. Водород, освобожденный от капель, уходит из аппарата по трубе 4 через патрубок 8. Вставной цилиндр вынимается из корпуса для периодической чистки.

Для отделения примесей можно использовать также аппараты-каплеотделители других систем, основанные на действии центробежной силы.

На действующих гидрогенизационных заводах используют также каплеотделители, выполненные в форме цилиндрических пустотельных аппаратов с горизонтальными перегородками. При поступлении в них циркуляционного водорода скорость газа вследствие его расширения и частичного охлаждения заметно снижается. В результате большая часть увлеченных им капелек жира отделяется от водорода и стекает в нижнюю часть капле-

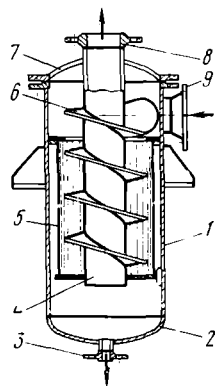


Рис. 64. Схема центробежного каплеотделителя.

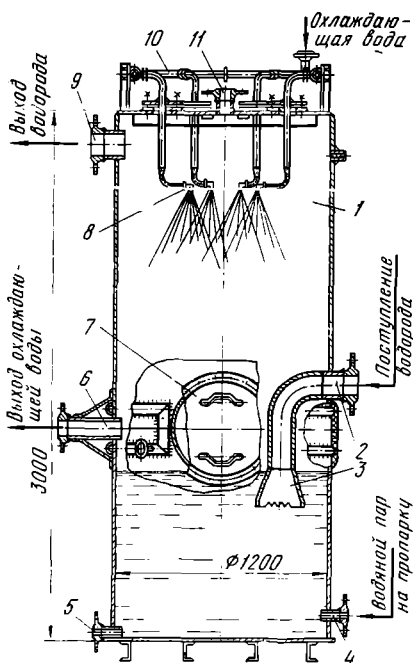


Рис. 65. Схема скруббера водяного для промывки водорода водой.

Форсунки, распыляя воду, создают в верхней части аппарата сплошную водяную завесу.

Водород поступает в скруббер через патрубок 2, заканчивающийся раструбом 3, опущенным в воду. При прохождении водорода через слой воды в нижней части скруббера и при промывке орошением в верхней части он охлаждается до температуры 20—30°C и освобождается от многих примесей. Через верхний патрубок 9 водород отводится на дальнейшую очистку.

Промывная вода вместе с находящимися в ней примесями через патрубок 6 поступает в сборный бачок — гидравлический затвор, из которого далее направляется через жиroleвушку в очистную систему сточных вод. Полное опорожнение аппарата производится через патрубок 5. Люк 7 служит для внутреннего осмотра и ревизии скруббера.

Выходящая из скруббера вода имеет резкий неприятный запах, и очистка ее сопряжена с определенными трудностями. Использование для этих целей циркуляционной воды с промежуточным охлаждением ее в выносных холодильниках, как это предусматривается схемой, приведенной на рис. 62, значительно сокращает сброс кислой воды в очистную систему.

Среди жировых примесей, конденсирующихся в водяном скруббере, как и в каплеотделителе, многие имеют высокую температуру

отделителя, откуда жир периодически или непрерывно выводится через гидравлический горшок в сборник отходов.

Промывка циркуляционного водорода водой. Следующей стадией очистки циркуляционного водорода является промывка его холодной водой. При этом благодаря снижению температуры конденсируется большая часть содержащихся в циркуляционном водороде парообразных примесей. Вода уносит с собой и значительную часть водорастворимых примесей: низкомолекулярные жирные кислоты, двуокись углерода и т. д.

Для промывки циркуляционного водорода используют скруббер водяной (рис. 65). Он представляет собой цилиндрический герметичный аппарат 1, над его крышкой смонтирован кольцевой коллектор 10, из которого холодная вода под давлением 0,2 МПа поступает в шесть форсунок 8.

плавления. Накапливаясь над слоем воды, они могут образовать застывающий слой, который закупоривает выходной патрубок 6.

Аппаратчик должен внимательно следить за выходом воды из скруббера и уровнем воды в нем. При обнаружении отклонений следует производить пропарку скруббера. Для этого через патрубок 4 пускают острый водяной пар и выпускают его в атмосферу через патрубок 11.

Промывка циркуляционного водорода раствором щелочи. После промывки водорода водой он заметно освобождается от многих примесей, и благодаря охлаждению в нем уменьшается содержание водяных паров. Однако в этом водороде остается еще некоторое количество нерастворяющихся в воде примесей, среди них примеси, имеющие кислую реакцию. Для более глубокой очистки циркуляционного водорода на некоторых заводах применяют промывку его раствором гидроксида натрия. Промывка водорода раствором щелочи производится в отдельном скруббере, габариты которого не отличаются от скруббера водяного. Но внутри щелочного скруббера имеются керамические кольца, которые создают большую поверхность контакта (до 500 м²) между газом и орошающим раствором.

Раствор NaOH концентрацией 80—100 г/л подают насосом в количестве 8—10 м³/ч в верхнюю часть скруббера, здесь он распыляется через форсунки и орошает водород, поднимающийся кверху. Раствор щелочи вместе со связанными им в виде солей примесями стекает в нижнюю часть скруббера, где накапливается и снова возвращается на орошение. Промытый щелочью водород в верхней части скруббера освобождается от капелек щелочи, после чего направляется в смеситель, где он смешивается со свежим водородом и направляется в компрессоры.

Во время работы скруббера аппаратчик должен следить за тем, чтобы орошающий раствор равномерно распределялся по всему сечению аппарата, для чего необходимо периодически прочищать форсунки. В промывном растворе концентрация свободной едкой щелочи не должна снижаться более чем до 25—30 г/л. Если концентрация щелочи ниже указанной, необходимо заменить раствор на свежий. Надо следить также за тем, чтобы выходящий из щелочного скруббера водород не уносил с собой даже мельчайших капелек щелочи. Наличие щелочи в водороде отравляет катализатор вследствие образования натриевых мыл жирных кислот.

В связи с этим на некоторых заводах между щелочным скруббером и смесителем устанавливают дополнительный аппарат, заполненный керамическими кольцами. При прохождении через этот аппарат водород освобождается от мельчайших капелек увлеченной щелочи. В некоторых случаях вместо промывки водорода раствором гидроксида натрия, применяют двукратную промывку холодной водой. Это несколько упрощает очистку газа и облегчает обслуживание оборудования.

Очищенный водород смешивается со свежим водородом, поступающим из газгольдера, и направляется в компрессоры.

Дозирование катализатора

Расход катализатора в производственных условиях зависит от многих факторов. В табл. 20 приводятся усредненные нормы дозирования катализатора, рекомендуемые Всесоюзным научно-исследовательским институтом жиров при работе на батарее автоклавов.

Таблица 20

Вид вырабатываемого саломаса	Расход катализатора в пересчете на никель, кг/т		
		свежего	возвратного
Пищевой			
из подсолнечного, соевого и хлопкового масел	2,5	0,25	2,25
из рапсового масла и китового жира	4,0	0,4	3,6
Технический, вид 3 и 4 (для мыловарения)			
из растительного масла	2,5	0,5	2,0
из животных жиров и китового жира	3,2	0,8	2,4

Необходимо еще раз подчеркнуть, что это примерные нормы. На практике они устанавливаются начальником или мастером автоклавного цеха применительно к конкретным условиям производства.

Для дозирования масляной суспензии катализатора на отечественных заводах применяются главным образом поршневые насосы-дозаторы марки НД (рис. 66).

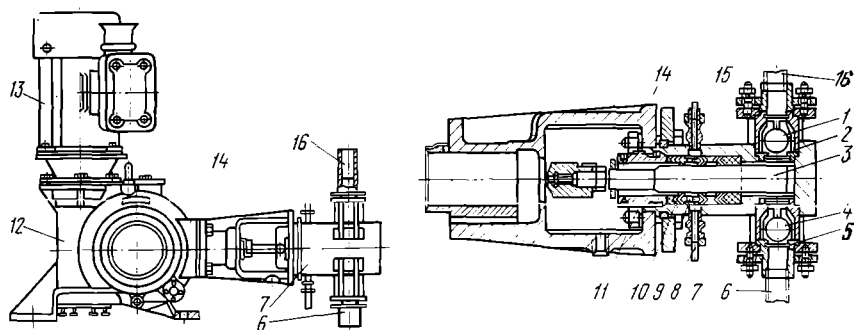


Рис. 66. Схема поршневого насоса-дозатора.

К корпусу 14 насоса прикреплен цилиндр 7, в котором совершает возвратно-поступательное движение поршень 3. Поршень получает движение от электродвигателя 13 через коробку передач 12. При движении поршня 3 справа налево в цилиндре 7 образуется разрежение. Благодаря этому шаровой клапан 4 поднимается в

своем гнезде 5 и открывает доступ в цилиндр масляной суспензии катализатора, поступающей через патрубок 6. Достигнув крайнего положения, поршень начинает двигаться в обратном направлении слева направо. В этот момент суспензия, находящаяся в цилиндре, прижимает к гнезду шаровой клапан 4, закрывая сообщение цилиндра с патрубком 6. Одновременно приподнимается в своем гнезде 2 второй шаровой клапан 1, через который масляная суспензия выталкивается из насоса в трубопровод 16.

Насос имеет сальниковое уплотнение 10 из специальных пластмассовых кислотостойких (фторопластовых) или резиновых колец, которые поджимаются стаканом 11.

Для того чтобы твердые вещества, содержащиеся в суспензии, не налипали на поршень и не вызывали его преждевременный износ, насос снабжен промывочным кольцом 9. К нему через верхний патрубок 15 подводится масло, а через патрубок 8 оно отводится из кольца. Масло смывает с поверхности поршня приставшие к нему твердые частицы, не давая им царапать рабочие поверхности насоса.

Насос-дозатор делает около 100 ходов в минуту. Он может создавать давление до 1 МПа. Производительность его зависит от диаметра поршня (чем он больше, тем выше производительность) и от хода поршня (чем больше ход поршня, тем большее количество жидкости подает насос за один цикл). Диаметр поршня подбирают заранее, исходя из требуемой производительности насоса, а его ход можно менять при помощи болта с передвижной гайкой.

Отделение отработавшего катализатора

Приемка и выдержка нефильтрованного саломаса. Саломас, выходящий из автоклавов в саломасосборники, содержит некоторое количество растворенного и механически увлеченного водорода и весь катализатор. В саломасосборниках он выдерживается некоторое время для отделения увлеченного водорода.

Саломасосборник представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим или сферическим днищем и герметичной крышкой. Внутри аппарата имеется глухой змеевик-теплообменник, через который пропускается водород, подаваемый в автоклавы. Благодаря этому можно повысить температуру водорода до 120—140°C и получить значительную экономию тепловой энергии, расходуемой на нагревание сырья в автоклавах. В случае необходимости этот змеевик можно использовать для подогрева саломаса во избежание его застывания при длительном нахождении без движения в аппарате.

При производительности батареи автоклавов 6 т пищевого саломаса в час обычно устанавливают два саломасосборника вместимостью по 10—12 м³. В то время как один из сборников заполняется саломасом, в другом происходят его выдержка и передача на фильтрование.

Саломасосборники заполняются не более чем на 75—80%. Над

жиром должно оставаться некоторое пространство для сбора и отвода выделяющегося водорода.

Необходимо помнить, что саломасосборник относится к аппаратам, которые по условиям техники безопасности являются взрывоопасными.

При выдержке саломаса в саломасосборниках из него выделяется большая часть находящегося в нем водорода, который поднимается кверху и отводится в очистную систему циркуляционного водорода.

Саломасосборник является также промежуточным приемником между непрерывно работающими автоклавами и циклически действующими фильтр-прессами, выравнивая в них колебания в нагрузке.

На некоторых заводах саломасосборники используются в качестве отстойников для отделения части отработавшего катализатора, в этом случае саломас выдерживают в них определенное время. Значительная часть катализатора, который имеет большую плотность, чем саломас, оседает и из нижней части отстойника сливается в приемную мешалку для возвратного катализатора. Саломас из отстойника, частично освобожденный от катализатора, по боковому патрубку поступает на фильтрование, благодаря чему снижается нагрузка на фильтр-прессы.

Фильтрование саломаса. Фильтрование саломаса для отделения отработавшего катализатора должно производиться при температуре не выше 110—130°C. Повышение температуры фильтрования ухудшает качество саломаса, он становится темнее, в нем могут появиться нежелательные продукты окисления горячего жира кислородом воздуха. Кроме того, высокая температура вызывает преждевременный износ фильтровальной ткани, а при температуре выше 170°C резко возрастает опасность самовоспламенения фильтрующей ткани, пропитанной жиром.

Поэтому саломас, выходящий из теплообменников, дополнительно охлаждают проточной циркулирующей водой. Для охлаждения применяются холодильники различной конструкции — трубчатые, змеевиковые, типа «труба в трубе». Обслуживание их несложно. Необходимо следить за непрерывным поступлением саломаса и охлаждающей воды. При кратковременной остановке выключать воду, при длительной остановке продувать холодильник и трубопроводы, чтобы предупредить застывание в них саломаса.

Процесс фильтрования саломаса для отделения отработавшего катализатора мало отличается от описанного в гл. 6.

При фильтровании из саломаса удаляются катализаторные металлы — никель и медь, а также носитель. Остаток никеля в фильтрованном пищевом саломасе не должен превышать 10 мг/кг, а в техническом — 20 мг/кг. Практически при хорошо отлаженном процессе фильтрования остаток никеля в саломасе значительно ниже этой нормы.

Для полноты отделения катализатора на рамы фильтр-пресса надевают по две фильтрующие салфетки. При работе с катализа-

тором без носителя перед началом работы на зачищенном фильтр-прессе создают первоначальный фильтрующий слой. Для этого в небольшом бачке замешивают 40—60 кг инфузорной земли или трепела с 250—300 кг горячего саломаса. Полученную суспензию насосом подают в фильтр-пресс так, чтобы фильтрующий слой равномерно распределился на всей поверхности рам фильтр-пресса. После этого включают насос, подающий саломас на фильтр-прессы через теплообменники и холодильники.

Давление, под которым саломас поступает в фильтр-пресс, вначале не превышает 0,05 МПа, затем по мере накопления осадка на фильтрующей поверхности сопротивление его увеличивается и соответственно повышается давление подаваемого саломаса. В то же время производительность фильтр-пресса снижается. При повышении давления до 0,25—0,30 МПа фильтр-пресс останавливают на чистку.

Во время работы фильтр-пресса следят за тем, чтобы саломас поступал в него равномерно и спокойно, без толчков.

Фильтрованный саломас должен вытекать из всех краников прозрачным, не содержащим частичек катализатора. Если в одной из плит обнаруживается неисправность, то, не останавливая всего фильтр-пресса, перекрывают краник у данной плиты. Учитывая, что в саломасе растворен водород, фильтрование саломаса необходимо вести, соблюдая условия техники безопасности, принятые для работы во взрывоопасных помещениях.

Перед остановкой фильтр-пресса на чистку из него вытесняют саломас, продувая инертным газом. Затем выжидают некоторое время, пока температура самого фильтр-пресса и находящегося в нем отработавшего катализатора не понизится до 60—70°C. После этого фильтр-пресс разбирают для чистки.

Во время чистки, пользуясь специальными скребками, снимают с поверхности фильтровальной ткани скопившийся осадок. Он падает в находящийся под фильтр-прессом противень, из которого катализаторную массу передают в сборную мешалку. Для повышения текучести отработавшего катализатора его разбавляют рафинированным маслом. Сбор отработавшего катализатора из противня и передача его в мешалку осуществляются шнеками и вакуум-сборниками.

Пробу отработавшего катализатора направляют в лабораторию для определения его активности. Катализатор с активностью ниже 20°C направляется на регенерацию.

После чистки салфеток от осадка фильтр-пресс уплотняют, и он готов к работе. Периодически по мере закупорки пор фильтр-ткани или по мере их износа фильтровальные салфетки заменяют сухими стираными или новыми.

Фильтровальная ткань является дефицитным и дорогостоящим материалом, поэтому фильтровальщик должен бережно обращаться с ней: не превышать температуру и давление фильтрования, своевременно останавливать фильтр-пресс на чистку.

Первые порции саломаса, вытекающие из фильтр-пресса после

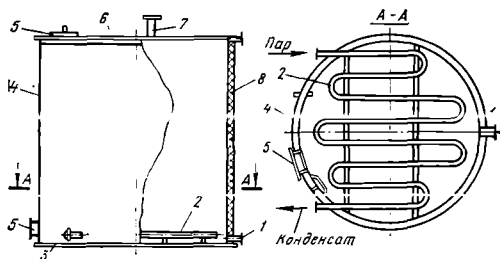


Рис. 67. Схема резервуара для фильтрованного саломаса.

резервуар для готового продукта (рис. 67).

Резервуар имеет цилиндрический корпус 4 с плоским дном 3 и крышкой 6. С целью предупреждения застывания саломаса на дне резервуара уложен плоский паровой змеевик 2. Для отвода водорода, который может выделяться из саломаса в атмосферу, крышка снабжена вытяжной трубой 7. Тепловая изоляция 8 уменьшает выделение тепла в рабочее помещение. Откачка саломаса производится через патрубок 1. Люк 5 служит для внутреннего осмотра и зачистки резервуара.

Для каждого вида саломаса устанавливаются отдельные резервуары. Нельзя, например, принимать пищевой саломас в резервуары, в которых перед этим находился технический саломас.

Вместимость приемных резервуаров должна быть достаточной для организации посменного бригадного учета выработки готовой продукции.

По заполнении резервуара из него отбирают пробу саломаса и отправляют в лабораторию для определения показателей качества и соответствия их требованиям ОСТА.

Пуск и остановка батареи автоклавов

Пуск и остановка батареи автоклавов непрерывного действия для гидрогенизации жиров должны обеспечить безопасность и безаварийность работы при достижении максимальной производительности оборудования.

Все операции при этом выполняются в соответствии с действующими на предприятии Правилами техники безопасности и производственной санитарии.

Пуск батареи автоклавов. Перед пуском проверяют, окончены ли ремонтные работы, и тщательно осматривают всю аппаратуру и коммуникации в соответствии с общими положениями, приведенными в гл. 13, убеждаются, что в цеховых резервуарах подготовлены рафинированные жиры, в газгольдере для водорода имеется запас водорода, а в мешалках — необходимый запас расходного катализатора. У компрессоров проверяют наличие смазочных ма-

смены фильтровальной ткани, обычно бывают мутными, так как содержат повышенное количество катализатора. Их собирают в отдельный бачок и возвращают на повторное фильтрование.

Как только из всех краников и общего желоба начинает вытекать прозрачный саломас, его направляют в сборный

сел и доливают их до установленного уровня, используя для каждой системы смазки свою марку масла. У всех аппаратов, работающих под водородом, плотно закрывают люки и проверяют герметичность системы.

По окончании проверки на герметичность воздух вытесняют из установки, продувая всю систему инертным газом (азотом, двуокисью углерода) или в отдельных случаях острым водяным паром. Инертный газ подают до тех пор, пока в отходящем из различных точек системы инертном газе содержание кислорода не станет ниже 1%. Затем компрессор соединяют с трубопроводом, по которому водород поступает в цех из газгольдера, включают компрессор и вытесняют из системы прокачиваемым водородом инертный газ. Водород в смеси с инертным газом через продувочный вентиль выходит в атмосферу.

Продувка системы водородом завершается, когда содержание водорода в отходящем газе практически равно содержанию собственно водорода в газе, поступающем из газгольдера. После этого можно приступать к пуску батареи автоклавов. На первом этапе пуск сводится к организации процесса гидрогенизации периодическим методом. Для этого закрывают краны на линиях передачи жира из автоклава в автоклав и из третьего автоклава батареи в саломасосборники. Третий автоклав при работающей мешалке заполняют жиром и включают подачу водорода через барботер. Когда жир покроеет греющие змеевики автоклава, в них пускают пар высокого давления, подогревают жир примерно до 180°C и увеличивают подачу водорода через барботер. Затем насосом-дозатором подают необходимое количество суспензии расходного катализатора и ведут гидрогенизацию в этом автоклаве до получения готового саломаса.

С интервалом примерно 1 ч последовательно включают в процесс второй и первый по ходу автоклавы. Гидрогенизацию в них периодическим методом продолжают до тех пор, пока температура плавления саломаса не будет соответствовать температуре плавления, обычно поддерживаемой в этом автоклаве при непрерывном методе.

По достижении этих показателей установку переводят на непрерывный режим работы. Для этого выполняют следующие операции:

- открывают краны на переливных линиях, соединяющих автоклавы батареи друг с другом и саломасосборниками;

- открывают краны на линии поступления суспензии расходного катализатора из мешалки через насос-дозатор в первый автоклав батареи;

- включают насос-дозатор суспензии катализатора, регулируют его производительность и подачу в соответствии с принятыми для данного вида саломаса нормами;

- открывают краны на линии, подающей гидрируемый жир в первый автоклав батареи, и включают соответствующий центробежный насос;

поддерживают скорость подачи жира в установку в период ее пуска в пределах примерно 50% ее нормальной производительности.

По ходу гидрогенизации проверяют изменение температуры плавления саломаса в каждом из автоклавов и, отмечая тенденцию к возрастанию температуры плавления саломаса во втором и третьем автоклавах, постепенно увеличивают скорость подачи жира, суспензии катализатора и водорода до полной расчетной производительности батареи.

Остановка батареи автоклавов. Правильная и своевременная остановка батареи автоклавов имеют важное значение для обеспечения безопасных условий работы. В зависимости от обстоятельств остановка может быть кратковременной, длительной или аварийной.

Кратковременная остановка может быть вызвана небольшой неисправностью насосов, трубопроводов, арматуры, конструктивных элементов автоклавов и т. д.

Если устранение неисправности не требует освобождения автоклавов от жира, выполняют следующие операции: прекращают подачу в установку жира, суспензии катализатора и водорода; уменьшают количество пара, подаваемого в змеевики автоклавов, чтобы поддержать температуру жира на необходимом уровне; оставляют при работающих мешалках автоклавы под давлением водорода из газгольдера, минуя водородные компрессоры. Это очень важная операция, так как она создает условия, при которых все автоклавы остаются под небольшим избыточным давлением водорода, благодаря чему предупреждается просачивание в них воздуха (это может происходить вследствие снижения температуры и уменьшения давления газа, заполняющего аппараты и трубопроводы установки).

По устранении причин, вызвавших остановку линии, включают подачу пара, водорода, катализаторной суспензии и жира и продолжают процесс непрерывной гидрогенизации.

Если устранение неисправности связано с необходимостью освобождения автоклавов от жира, то линию переводят на работу по периодическому методу. В каждом автоклаве завершают процесс гидрогенизации до получения саломаса нужных показателей. Затем полученный продукт через нижний патрубок выгружают в саломасосборник.

После освобождения автоклава перекрывают на нем всю запорную аппаратуру, кроме линии продувки автоклава в атмосферу, и подключают его к трубопроводу инертного газа. Автоклав продувают в атмосферу, вытесняя водород инертным газом, после чего на всех фланцах (со стороны трубопроводов) устанавливают заглушки.

После выполнения этих операций вновь включают водородные компрессоры и на остальных автоклавах установки продолжают гидрогенизацию периодическим методом.

Освобожденный от жира и водорода и отключенный от основ-

ных коммуникаций автоклав пропаривают острым паром для удаления наслоений саломаса и катализатора, охлаждают до температуры помещения, повторно проверяют отсутствие в автоклаве водорода, вскрывают его и приступают к необходимому ремонту.

По окончании ремонтных работ останавливают водородные компрессоры, убеждаются в том, что все краны и вентили на коммуникациях у отключенного автоклава закрыты, снимают заглушки и отсоединенные коммуникации вновь присоединяют к соответствующим патрубкам отремонтированного автоклава. Затем продувают автоклав инертным газом до тех пор, пока в отходящем газе остаточное содержание кислорода не снизится до 1%. После этого автоклав продувают водородом, выпуская отходящий газ через продувочный вентиль.

По окончании продувки в автоклав загружают жир, катализатор и пускают в него водород. В этом автоклаве сначала проводят гидрогенизацию периодическим методом. После получения продукта, температура плавления которого соответствует положению данного автоклава в непрерывной схеме, гидрогенизацию переводят на непрерывный метод работы.

Длительная остановка обычно связана с капитальным ремонтом оборудования и коммуникаций.

Перед остановкой на ремонт выполняют следующие операции: процесс гидрогенизации переводят с непрерывного метода на периодический, завершают процесс в каждом автоклаве и саломас из автоклавов передают в саломасосборники;

прекращают подачу пара в греющие змеевики, жира в охлаждающие змеевики автоклавов и воды в систему очистки водорода и холодильники;

останавливают работу насосов, подающих жиры и суспензию катализатора в автоклавы, — выключают водородные компрессоры и мешалки автоклавов;

подключают всю аппаратуру и коммуникации к линии, подающей водород из газгольдера, минуя компрессоры; система остается под давлением этого водорода пока температура в ней не станет ниже 100°C;

продувают охладившуюся систему инертным газом до полного удаления водорода.

В ходе работ стремятся полностью освободить соответствующие аппараты от запаса жиров и суспензии катализатора, отфильтровать весь полученный саломас, снять с фильтр-прессов отработанный катализатор и выгрузить его в подготовленную тару.

Освобожденную от жиров и водорода аппаратуру пропаривают для удаления наслоений жира и катализатора, после чего охлаждают до температуры помещения, вскрывают, при необходимости дополнительно пропаривают и проверяют отсутствие водорода.

После завершения подготовительных работ приступают к ремонту оборудования.

Аварийная остановка может быть вызвана следующими причинами:

загазованность воздушной среды водородом из-за неплотностей трубопроводов и аппаратов;

внезапное прекращение поступления водорода в автоклавный цех;

внезапное прекращение подачи электроэнергии и охлаждающей воды;

появление стука или другого постороннего шума в работающих компрессорах и других движущихся механизмах;

повышение давления и температуры водорода на нагнетательной линии или понижение давления водорода на всасывающей линии (что свидетельствует о малом остатке водорода в газгольдере);

выход из строя (разрыв) арматуры или трубопровода для прохождения пара высокого давления, загорание или пожар в цехе или в непосредственной к нему близости.

При загазованности воздушной среды водородом необходимо остановить водородные компрессоры, открыть фрамуги для естественной вентиляции помещения, прекратить подачу жира и суспензии катализатора и пара высокого давления в автоклавы и обесточить электрооборудование, за исключением взрывобезопасных светильников.

После этого аппарат, в котором обнаружена утечка газа, или вышедший из строя трубопровод немедленно отключают от технологической установки, продувают инертным газом и ремонтируют. После завершения ремонтных работ проверяют герметичность отремонтированного оборудования, продувают аппарат и вновь подключают к технологической установке.

При прекращении поступления водорода в автоклавный цех из-за недостаточного запаса водорода в газгольдере останавливают компрессоры, не перекрывая на них запорную арматуру (чтобы водородные коммуникации и аппаратура остались под давлением водорода в газгольдере).

Если предполагается длительная остановка батареи автоклавов (более 2 ч), трубопроводы, по которым перекачивается саломас, необходимо продуть водородом или промыть маслом, чтобы предотвратить застывание саломаса в линиях.

В случае внезапного прекращения подачи электроэнергии централизованно отключают все электродвигатели, затем автоклавы и другие аппараты или коммуникации, работающие в среде водорода, и оставляют под давлением водорода из газгольдера, минуя компрессоры.

При возникновении пожара в производственных помещениях останавливают приточно-вытяжную вентиляцию и закрывают вентиляционные шиберы, выключают водородные компрессоры и закрывают задвижку на водородном трубопроводе у газгольдера, заливая соответствующий гидравлический затвор (конденсационный горшок) водой, централизованно обесточивают электродвигатели установки; продувают аппаратуру и водородные коммуникации инертным газом.

Во всех случаях возникновения аварийного состояния процесс гидрогенизации необходимо прекратить, остановив подачу сырья, катализатора, водорода и пара высокого давления, для чего в легкодоступных местах производственного помещения устанавливают общую запорную арматуру.

О возникшей аварийной обстановке немедленно извещают администрацию предприятия. При возникновении пожара вызывают пожарную команду и принимают меры к тушению пожара в соответствии с действующей на этот счет инструкцией. Необходимо помнить, что загоревшиеся жиры тушить водой нельзя, а только специальной массой из пеногенераторов.

Ремонтные работы в автоклавном цехе проводят в соответствии с инструкциями, разрабатываемыми на каждом предприятии, и Временными правилами техники безопасности и производственной санитарии в производстве гидрированных жиров.

При проведении ремонтных работ внутри автоклавов в них специальными компрессором или вентилятором непрерывно подают свежий воздух.

О всех вынужденных остановках оборудования и о пуске его в работу необходимо сделать запись в цеховом журнале.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ (ГИДРОПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ)

Пищевой пластичный саломас для маргариновой продукции получают также из смесей животных топленых жиров и жидких растительных масел. На отечественных заводах из таких смесей вырабатывают две марки саломаса с содержанием 20% и 40% животных жиров. Однако это соотношение может колебаться в широком интервале, и оно увязывается не столько с технологией, сколько с себестоимостью, так как цены на животные жиры значительно выше, чем на растительные масла.

При переработке смесей жиров и масел гидрогенизацию проводят при той же температуре, что и растительных масел, но в условиях, благоприятствующих гидропереэтерификации триглицеридов.

Для этого уменьшают подачу водорода до 400—600 м³/ч на батарею автоклавов, увеличивают массу катализатора в сырье до 2,5—3 кг/т и снижают активность смеси катализаторов, уменьшая в ней количество свежего катализатора. Активность паспортного катализатора, используемого в этом процессе, поддерживается 25—30°C.

Для гидропереэтерификации наиболее эффективным является никель-кисельгуровый катализатор, так как он содержит компоненты, усиливающие переэтерификацию триглицеридов в процессе гидрогенизации.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПАЛЬМОВОГО МАСЛА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ САЛОМАСА ДЛЯ МАРГАРИНОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Пальмовое масло имеет полужидкую консистенцию, ярко-оранжевую окраску и специфический запах. Окраска пальмового масла объясняется высоким содержанием в нем каротиноидов, которые разрушаются при температуре выше 170°C.

При механическом смешивании пальмового масла с жидкими маслами температура плавления смеси довольно высока. Так, например, смесь, содержащая 20% пальмового масла, имеет температуру плавления 25—30°C, а 50% — 32—36°C. Однако твердость смеси остается низкой, что затрудняет ее использование в жировых рецептурах маргарина.

Для более эффективного использования пальмового масла в маргариновом производстве его гидрируют по одному из двух вариантов.

По первому варианту, который получил название гидростабилизации, пальмовое масло гидрируют на повторно используемом никель-кисельгуровом катализаторе. При этом происходят следующие реакции: насыщение высоконепредельной линоленовой кислоты до линолевой и олеиновой, что обеспечивает повышение стойкости масла к окислению; разрушение в среде водорода красящих веществ — каротиноидов, и это приводит к осветлению масла; частичная изомеризация олеиновой кислоты, что сопровождается повышением твердости получаемого продукта.

Так, например, пальмовое масло с температурой плавления 38°C и твердостью 107 г/см после гидростабилизации имело температуру плавления 39,5°C и твердость 230 г/см.

Т а б л и ц а 21

Параметры процесса	Пальмовое масло	Смесь, содержащая пальмовое масло	
		до 50%	60—80%
Температура, °С			
I автоклав	Не ниже 160	170—190	Не ниже 160
II автоклав	190—210	200—220	190—210
III автоклав	220—240	220—230	220—225
Катализатор	Никель на кисельгуре или его смеси с повторно используемым никель-медным катализатором		
Активность катализатора, °С	20—30	25—35	22—30
Подача катализатора в масло (в пересчете на никель), кг/т	0,4—0,7	1—1,5	0,7—1,0
Температура плавления саломаса, °С	39—43	25—300	36—38
Твердость саломаса, г/см	До 900	34—37	160—240

По второму варианту, который получил название гидроперэтерификации, процесс проводят с большими количествами малоактивного катализатора, и при этом наряду с указанными выше реакциями гидрогенизации происходит перэтерификация триглицеридов. Так, например, гидроперэтерифицированное пальмовое масло с температурой плавления 42°C имело твердость 390 г/см. Таким образом, гидроперэтерификация и изомеризация пальмового масла повышают его температуру плавления примерно на 5°C и значительно увеличивают твердость продукта.

При переработке одного пальмового масла или в смеси с другими маслами процесс ведут непрерывным методом в батарее автоклавов, придерживаясь параметров, приведенных в табл. 21.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ВЫСОКОКИСЛОТНЫХ МАСЕЛ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В связи с необходимостью сокращать расход пищевых жиров на технические нужды большой интерес представляет получение технического саломаса из непищевых видов растительных масел с высокой кислотностью, а также из жирных кислот, выделяемых из соапстоков.

Для очистки высококислотных масел от примесей, тормозящих гидрогенизацию, разработан комбинированный метод, включающий обработку концентрированной фосфорной кислотой и отбеливание. Жирные кислоты соапстоков очищаются перед гидрогенизацией главным образом дистилляцией.

Во избежание образования никелевых и медных мыл в результате взаимодействия жирных кислот с металлами катализатора, снижения уноса жирных кислот в токе отходящего водорода и для интенсификации процесса гидрогенизацию ведут при повышенном давлении — до 2 МПа.

Практически разработаны техника и технология гидрогенизации масел и жирных кислот как на суспендированном, так и стационарном катализаторах периодическим и непрерывным методами.

Гидрогенизация периодическим методом в автоклавах. Гидрогенизацию проводят, как правило, на никель-медном катализаторе с отношением никеля к меди от 1 : 1 до 2 : 1. Восстановление катализатора происходит в самом автоклаве, в котором осуществляется гидрогенизация высококислотного масла.

Так как карбонаты никеля и меди начинают взаимодействовать со свободными жирными кислотами уже при температуре 50°C, температура подготавливаемой масляной суспензии никель-медного невосстановленного катализатора не должна превышать 50° С. Ее не следует заготавливать впрок, срок ее хранения не должен превышать 4 ч. Невосстановленный катализатор подают в автоклав при температуре масла 180—200°C. При гидрогенизации высококислотного подсолнечного масла в аппаратуре периодического действия рекомендуется следующий режим:

	Саломас для туалетного мыла	Саломас для хозяйственного мыла
Количество свежего катализатора, подаваемого в автоклав (в пересчете на никель), кг/т	2—3	4—6
Отношение между свежим и отработавшим катализаторами, подаваемыми в автоклав		
Температура масла в автоклаве, °С	180—250	180—250
Количество подаваемого в автоклав водорода, м ³ /ч	250—300	250—300
Длительность процесса собственно гидрогенизации, ч	4—5	5—6

Полученный саломас охлаждают до температуры 110—120°С и фильтруют как обычно на рамных фильтр-прессах.

В саломасе из высококислотных масел остается повышенное количество никеля и меди в виде соединений их со свободными жирными кислотами. Для разрушения этих соединений саломас обрабатывают серной кислотой по режиму, описанному ниже.

Необходимо помнить, что гидрогенизацию высококислотных масел и дальнейшую обработку саломаса во избежание коррозии необходимо проводить в кислотостойкой аппаратуре и коммуникациях.

Гидрогенизация непрерывным методом в колонных реакторах на суспендированном катализаторе. Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров в колонных реакторах на суспендированном катализаторе приведена на рис. 68.

Подготовленные для гидрогенизации жиры поступают в цеховые резервуары 1, из которых насосом 2 подаются в технологиче-

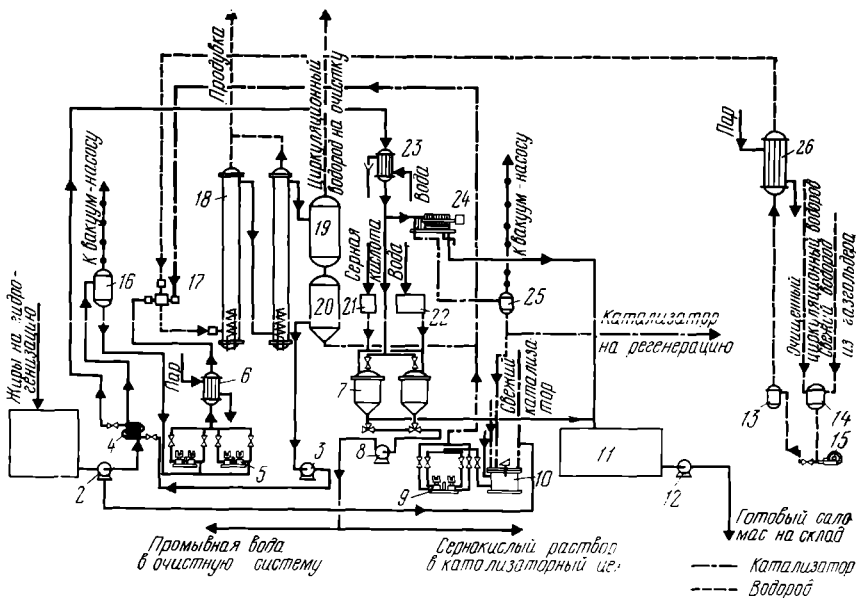


Рис. 68. Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров в колонных реакторах на суспендированном катализаторе.

ский цикл. Сначала жиры поступают в теплообменник 4, где подогреваются за счет тепла готового саломаса до температуры 110—120°C, и затем направляются в вакуум-сушильный и деаэрационный аппарат 16, в котором под вакуумом испаряется оставшаяся в них влага и удаляется растворенный воздух.

Из аппарата 16 жиры подводятся к насосу-дозатору 5, который может создавать давление до 2 МПа. Изменением производительности этого насоса регулируют производительность линии. Насос-дозатор 5 прокачивает жиры через трубчатый подогреватель 6, в котором они нагреваются паром давлением 3 МПа до начальной температуры гидрогенизации 200—225°C.

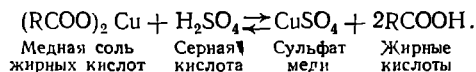
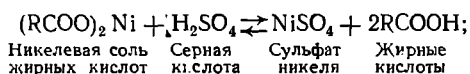
Далее жиры поступают в смеситель 17, куда вторым насосом-дозатором 9 из мешалки 10 подается масляная суспензия паспортного никель-медного катализатора. Одновременно с жирами и катализатором в смеситель 17 подается подогретый водород.

Смесь свежего и очищенного циркуляционного водорода из аппарата 14 поступает в компрессор 15, который прокачивает ее через ресивер 13 и трубчатый подогреватель 26.

Образовавшаяся в смесителе 17 суспензия жира, катализатора и водорода непрерывно поступает в низ первого по ходу колонного реактора 18. По переточным трубам она последовательно проходит через два или три колонных реактора и далее переходит в сепаратор 19, где водород при снижении давления отделяется от саломаса и отводится в очистную систему. Саломас, освобожденный от водорода, переходит в саломасосборник 20. Здесь при отстаивании из него отделяется часть отработавшего катализатора, которая из конуса аппарата спускается в мешалку 10, где смешивается со свежим катализатором и снова возвращается в процесс.

Отстоявшийся в сборнике 20 саломас насосом 3 прокачивается для охлаждения через теплообменник 4 и трубчатый водяной холодильник 23. Дальнейшая обработка для отделения катализатора проводится по двум вариантам. По первому варианту саломас фильтруют на фильтр-прессе 24, и он стекает в сборный резервуар 11, из которого насосом 12 откачивается на склад. Отделившийся катализатор при помощи вакуум-сборника 25 передают в мешалку 10 для повторного использования или выводят на регенерацию.

По второму варианту охлажденный в холодильнике 23 саломас направляют в разварочные чаны 7, в которых его обрабатывают серной кислотой для растворения никеля и меди. Серная кислота, поступающая из мерника 21, вступает в реакцию с металлами. Кроме того, она разлагает металлические мыла жирных кислот по схеме



Образующиеся сульфаты никеля и меди откачивают насосом 8 в катализаторный цех, где из них готовят новую партию катализатора.

Саломас в этих же чанах промывают до нейтральной реакции горячей водой, поступающей из мерника 22, затем подсушивают и сливают в сборный резервуар 11.

Гидрогенизацию в колонных реакторах под давлением на суспендированном катализаторе применяют также в промышленности для получения различных марок саломаса, используемого в производстве стеарина, при гидрогенизации кашалотового жира для косметического производства и в ряде других случаев. По заводским данным, в колонных реакторах поддерживают следующий режим:

Давление, МПа	1,5—1,6
Температура, °С	240—250
Подача медно-никелевого катализатора (в расчете на никель), кг/т	3—4
Производительность линии при выработке саломаса, т/ч	
вида 4 (для хозяйственного мыла)	до 6
вида 4 из жирных кислот соапстоков	1,5—2
вида 5 (для стеарина) с йодным числом	
до 30	до 5
до 17	до 4

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ НА СТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Гидрогенизация жиров на никель-алюминиевом катализаторе

Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров на стационарном сплавном никель-алюминиевом катализаторе в одноколонном реакторе под давлением приведена на рис. 69.

Из промежуточного резервуара 1 жиры насосом 2 прокачиваются через теплообменник 8, в котором они нагреваются за счет

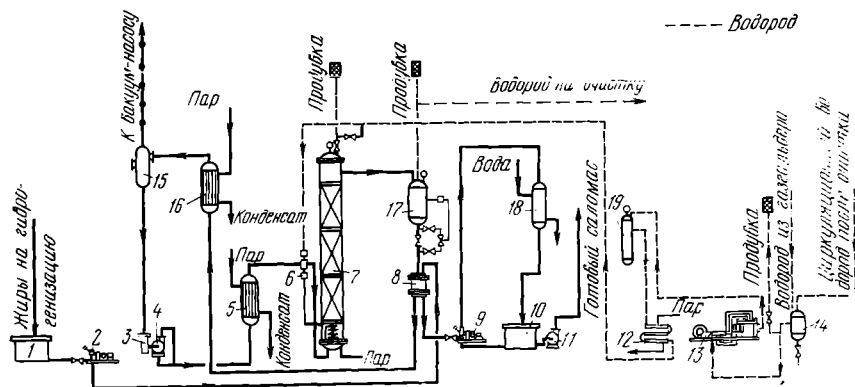


Рис. 69. Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров на никель-алюминиевом катализаторе.

Рис. 70. Схема колонного реактора для гидрогенизации жиров на никель-алюминиевом катализаторе.

тепла готового саломаса. Нагретое масло поступает в вакуум-сушильный аппарат 15, где оно подсушивается и деаэрируется. При необходимости жиры дополнительно подогреваются в трубчатом подогревателе 16.

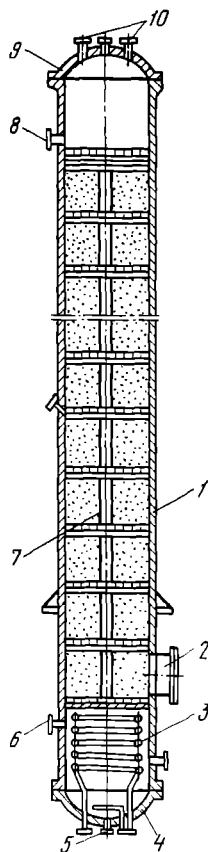
Подсушенные жиры стекают в вакуум-сборник 3, из которого насосом 4 через трубчатый нагреватель 5 подаются в струйный смеситель 6. В этот же смеситель компрессор 13 подает из сборника 14 смесь свежего и циркуляционного водорода. Водород предварительно пропускается через ресивер 19 и паровой подогреватель 12. Жир с водородом под давлением 1—2 МПа из смесителя переходит в низ колонного реактора 7, заполненного катализатором, который перед этим был активирован.

Готовый саломас поступает в саломасосборник 17. Здесь он освобождается от увлеченного водорода, который направляется в систему очистки циркуляционного водорода. Из саломасосборника 17 саломас, пройдя через теплообменник 8, насосом 9 прокачивается через водяной холодильник 18, в котором охлаждается до температуры 70—80° С, в резервуар 10, из которого насосом 11 откачивается потребителям.

Основным аппаратом в описываемой схеме является колонный реактор вместимостью 5 м³ (рис. 70). Он представляет собой аппарат с вертикальным цилиндрическим корпусом 1 диаметром 0,8 м и высотой 10 м со съёмным днищем 4 и крышкой 9. Аппарат изготовлен из высококачественной кислотостойкой стали и рассчитан для работы под давлением до 2 МПа. На крышке 9 размещены патрубки 10 для предохранительного клапана и контрольно-измерительных приборов.

В корпус реактора вставляются 14 корзин-секций 7, заполненных дроблеными кусками никель-алюминиевого катализатора размером 5—15 мм. Днище корзин изготовлено из перфорированных листов с диаметром отверстий 6 мм. Через эти отверстия жир и водород свободно проходят, поднимаясь вверх. Корзины загружают в колонны тельферами и устанавливают одну на другую. Общая масса катализатора, загружаемого в колонну, около 6 т.

В нижней части реактора расположены глухой паровой змеевик 3, рассчитанный на давление греющего пара 3 МПа, и патрубок 6, по которому в реактор поступают жиры в смеси с водородом.



дом. В верхней части реактора оставляется свободным пространство высотой около 1 м. Здесь расположен патрубок 8, через который отводятся гидрируемый жир и отработавший водород.

Люк 2 служит для ревизии аппарата, а патрубок 5 — для его полного опорожнения.

Гидрогенизация жиров на никель-керамическом катализаторе

Аппаратурно-технологическая схема установки непрерывного действия для гидрогенизации жиров на стационарном никель-керамическом катализаторе, смонтированная на Саратовском жировом комбинате, приведена на рис. 71.

Хорошо отрафинированные жиры из цехового резервуара 1 насосом 2 последовательно прокачиваются через трубчатый теплообменник 3, где подогреваются за счет тепла готового саломаса, и через паровой подогреватель 4, обогреваемый водяным паром давлением 3 МПа. Нагретые до температуры 200°С жиры далее поступают в первый по ходу процесса колонный реактор 8. Установка состоит из трех последовательно включенных колонных реакторов 8 диаметром 1 м и высотой 7,6 м. В зависимости от ряда условий гидрогенизация завершается во втором или третьем реакторе. В каждый реактор на три перфорированные полки слоями высотой 1,7 м насыпают гранулированный катализатор.

Из верхней части первого реактора частично гидрированные жиры в смеси с водородом по переточной трубе поступают в нижнюю часть второго реактора и далее при необходимости в третий реактор, где заканчивается процесс гидрогенизации.

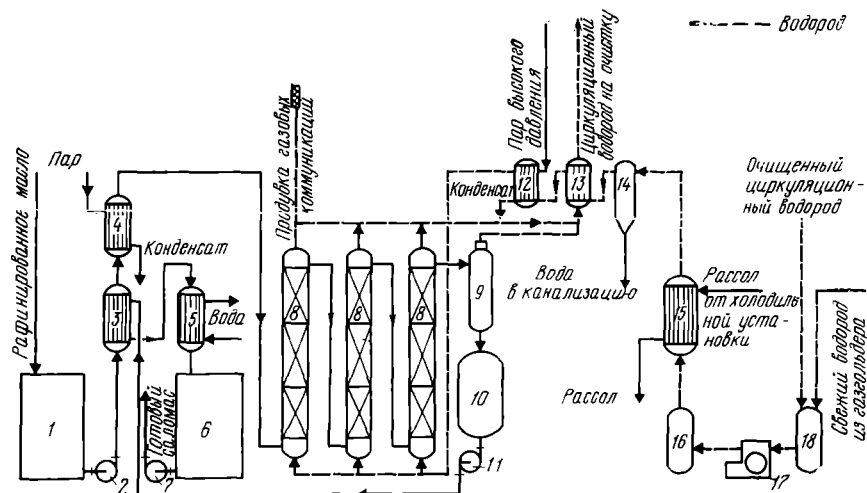


Рис. 71. Аппаратурно-технологическая схема гидрогенизации жиров на никель-керамическом катализаторе.

Для гидрогенизации используют смесь свежего и очищенного циркуляционного водорода. Из смесителя 18 газовая смесь засасывается компрессором 17, который нагнетает ее через ресивер 16 в трубчатый холодильник 15. Здесь водород охлаждается примерно до температуры 5°C рассолом холодильной установки. Большая часть содержащихся в нем паров воды конденсируется и собирается в водоотделителе 14. Осушенный водород проходит в теплообменник 13, где подогревается за счет тепла отходящего из установки водорода, и в трубчатый нагреватель 12, в котором нагревается паром высокого давления, и далее направляется в колонные реакторы гидрогенизационной установки.

Из последней колонны саломас поступает в сепаратор-газоотделитель 9. Здесь водород отделяется от саломаса и через теплообменник 13 направляется на очистку. Саломас из сепаратора-газоотделителя 9 стекает в саломасосборник 10, а из него насосом 11 через теплообменник 3 и водяной холодильник 5 перекачивается в резервуар для готового продукта 6. Отсюда насосом 7 он перекачивается на склад или на рафинацию.

При установившемся режиме работы гидрогенизационной установки фильтрование саломаса не требуется, так как, по практическим данным, остаточное содержание никеля в нем не превышает 3—5 мг/кг.

Однако в начальный период работы установки со свежеективированным или регенерированным катализатором происходит повышенный унос высокодисперсного никеля с поверхности гранул катализатора. Поэтому в этот период работы саломас необходимо подвергнуть фильтрованию на обычном фильтр-прессе.

Установка рассчитана на рабочее давление до 0,3 МПа. Падение давления в каждом последовательно включенном реакторе составляет 0,05—0,07 МПа. Количество водорода, подаваемое на гидрогенизацию, в 3—4 раза превышает теоретический его расход.

Температура гидрогенизации и температура плавления жира в колонных реакторах при производстве пищевого саломаса примерно следующие:

	I реактор	II реактор	III реактор
Температура в реакторе, °С	180—200	220—230	220—240
Температура плавления жира, °С	23—26	29—30	32—34

Пуск и остановка линии колонных реакторов, работающих на стационарном катализаторе, осуществляются в основном так же, как и батарей автоклавов, работающих на порошкообразном катализаторе.

ОТХОДЫ И ПОТЕРИ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

В процессе гидрогенизации происходят увеличение массы обрабатываемого жира благодаря присоединению водорода и уменьшение выхода готовой продукции за счет отходов и потерь в производстве.

Масса присоединяемого водорода согласно табл. 17 в зависимости от вида перерабатываемого жира и типа получаемого саломаса колеблется в пределах 2,85—8,4 кг/т.

Отходы включают жиры, улавливаемые в очистной системе циркуляционного водорода (жир из каплеуловителя, технический жир из водяного скруббера) и жир, содержащийся в отработавшем катализаторе, направляемом на регенерацию. Если регенерация производится на самом заводе, то большая часть его извлекается при омылении катализатора щелочью.

По опыту работы заводов, отходы жира при собственно гидрогенизации (кроме отходов при рафинации) складываются следующим образом (в кг на 1 т вырабатываемого саломаса):

Жир из каплеуловителя	1,5—2
Технический жир из водяного скруббера	0,5—1
Технический жир от регенерации катализатора	0,2—0,3
Прочие отходы	0,1—0,2
	<hr/>
Всего	2,3—3,5

Безвозвратные потери жира также складываются из нескольких статей, в том числе:

В результате гидролиза триглицеридов и термического распада жирных кислот и глицерина (включая потери в очистной системе циркуляционного водорода)	1—1,5
В отработавшем катализаторе, передаваемом на регенерацию	0,1—0,2
В изношенной фильтровальной ткани	0,2—0,3
Прочие неучтенные потери	0,1
	<hr/>
Всего потери	1,4—2,1

При переработке большинства рафинированных растительных масел отходы и потери в производстве практически компенсируются привесом жира за счет присоединившегося водорода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из каких основных операций складывается процесс гидрогенизации жиров?
2. Как обеспечивается непрерывность процесса насыщения в батарее автоклавов?
3. Какие температура и давление поддерживаются в автоклавах при непрерывном методе производства пищевого саломаса?
4. Какие температура и давление поддерживаются в автоклавах при непрерывном методе производства различных видов технического саломаса?
5. Как осуществляется очистка циркуляционного водорода? Для чего водород перед поступлением в автоклавы подвергается глубокому охлаждению?
6. Как отделяется отработавший катализатор от саломаса?
7. Как влияет температура фильтрования на качество саломаса?
8. Чем отличается режим гидрогенизации смеси растительных и животных жиров (режим гидроперезтерификации)?

9. Какие технологические условия необходимо соблюдать при получении саломаса для кондитерских жиров повышенной твердости?

10. Для чего при гидрогенизации высококислотных масел и жирных кислот применяется повышенное давление?

11. Какие основные правила техники безопасности необходимо соблюдать при пуске и остановке батарей автоклавов?

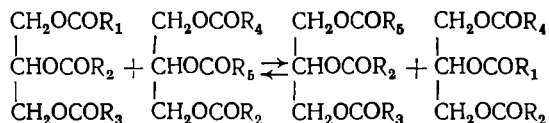
Глава 11. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Переэтерификация жиров представляет собой процесс, при котором происходит перегруппировка жирных кислот внутри молекул и между молекулами глицеридов одного жира или смесей различных жиров.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРОВ

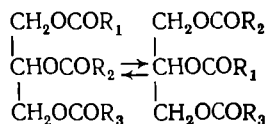
Различают межмолекулярную и внутримолекулярную переэтерификацию. Межмолекулярная переэтерификация заключается в обмене радикалами жирных кислот между разными молекулами глицеридов.

В общем виде эта реакция может быть изображена следующим уравнением:



Как видно из уравнения, радикал жирной кислоты R_1 первой молекулы триглицерида поменялся местом с радикалом жирной кислоты R_5 второй молекулы. В результате реакции образовались новые две молекулы глицеридов с другим жирнокислотным составом.

Внутримолекулярная переэтерификация заключается в том, что радикалы жирных кислот меняются местами в составе одной и той же молекулы.



На практике одновременно протекают межмолекулярная и внутримолекулярная переэтерификации. Так как многие физико-химические показатели глицеридов зависят от состава и расположения жирных кислот в молекуле, то в результате переэтерификации одного жира или смеси жиров различного состава можно получить продукт, обладающий новыми свойствами, отличающимися от свойств исходных жиров. Например, смесь 40% говяжьего жира и

60% подсолнечного масла имеет температуру плавления 40—41°C. При медленном охлаждении она расслаивается с выделением высокоплавкой фракции. После переэтерификации эта смесь превращается в однородный нерасплаивающийся пластичный жир с температурой плавления 32—33°C, который используется как компонент жировых основ маргариновой продукции.

Таким образом, процесс переэтерификации существенно отличается от простого механического смешения различных жиров. При смешении состав отдельных глицеридов жиров остается неизменным, а при переэтерификации глицеридный состав жира изменяется благодаря внутри- и межмолекулярному перемещению жирных кислот.

Необходимо подчеркнуть, что в отличие от гидрогенизации, при которой твердые пластичные жиры получаются за счет изменения жирнокислотного состава гидрируемых жиров, при переэтерификации кислотный состав исходных жиров полностью сохраняется.

В результате переэтерификации жирные кислоты распределяются в молекулах глицеридов более или менее равномерно. Поэтому технологические характеристики переэтерифицированных жиров зависят только от их кислотного состава.

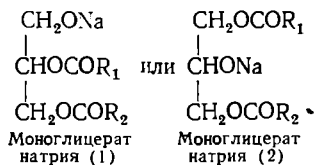
В застывшем состоянии переэтерифицированные жиры имеют мелкокристаллическую структуру и однородную пластичную консистенцию. Добавление их в жировую основу маргарина существенно улучшает его структурно-механические характеристики. Благодаря этому переэтерифицированные жиры приобретают все большее значение для производства маргарина как в нашей стране, так и за рубежом.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРОВ

Перемещение жирных кислот из одной молекулы в другую или из одного положения в другое происходит в присутствии катализаторов.

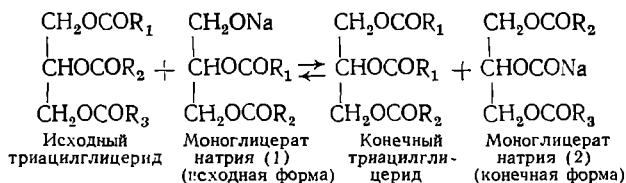
Наибольшее распространение получили щелочные катализаторы: натрий, калий и некоторые соединения этих металлов. В заводской практике чаще всего используют соединения натрия.

Установлено, что в результате воздействия натриевого катализатора на молекулу глицерида сначала образуется моноглицерат натрия с различным положением его в молекуле



Глицерат натрия является истинным катализатором переэтерификации.

Ниже приводится одно из уравнений, по которому протекает реакция переэтерификации.

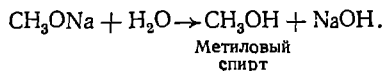


Как видно из уравнения, в результате реакции натрий и радикалы кислот поменялись местами. Образовались новые триглицерид и моноглицерат натрия. Новый моноглицерат натрия снова вступает в реакцию с этим же или другими триглицеридами, и переэтерификация продолжается до тех пор, пока радикалы жирных кислот не распределятся в молекулах глицеридов более или менее равномерно.

Чтобы прекратить реакцию на любой стадии, необходимо разрушить моноглицерат натрия, о чем будет сказано ниже.

Свойства катализаторов. На заводах применяют натриевые катализаторы, известные под названием алкоголяты натрия. Они образуются при взаимодействии натрия со спиртами. Среди алкоголятов натрия наиболее активны и чаще всего используются метилат натрия (CH_3ONa) и этилат натрия ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$).

Алкоголяты натрия поставляются на заводы обычно в виде порошков, которые представляют собой сухие щелочи высокой реакционной способности. Они легко взаимодействуют с влагой, двуокисью углерода и кислородом воздуха, бурно разлагаются водой, минеральными, органическими кислотами и перекисями жирных кислот с выделением соответствующих спиртов и едкой щелочи. Так, например, при разложении метилата натрия водой образуются сильно ядовитый метиловый спирт и натриевая щелочь



Для защиты от разрушающего действия указанных веществ алкоголяты натрия упаковывают в полиэтиленовые мешки, помещаемые в герметизированные металлические барабаны. При нарушении герметичности упаковки они саморазогреваются и при температуре 50—80°C могут самопроизвольно воспламеняться на воздухе. Поэтому необходимо строго следить за герметичностью упаковки алкоголятов натрия, хранить их вдали от обогреваемых поверхностей, открытого огня или источников искрообразования. При использовании алкоголятов натрия необходимо сокращать до минимума продолжительность нахождения их на воздухе.

Ниже приведены органолептические и физико-химические показатели метилата и этилата натрия, поступающих на заводы.

Внешний вид	Метилат натрия	Этилат натрия
	мелкий, пылящий, белый	едкий, гигроскопи- ческий порошок от белого до свет- ло-желтого
Цвет		
Размер частиц,	0,01—0,30	0,01—0,30
Насыпная масса, т/м ³	около 0,2	около 0,2
Содержание алкоголята натрия, %, не ме- нее	92	90
Суммарная щелочность, %	98—100	98—100
Суммарное содержание едкого натра, кар- бонатов и формиата натрия (в пересчете на едкий натр), %	1—6	4—8
Температура самовоспламенения, °С	80	50

Порошкообразные катализаторы переэтерификации обычно по-
ступают на заводы в герметизированных металлических бараба-
нах, в которых размещено по пять двойных полиэтиленовых меш-
ков с катализатором каждый массой 10 кг.

В заводской таре алкогольаты натрия хранятся в специально
оборудованном складе и доставляются в цех в количестве, обез-
печивающем текущие потребности. Не следует создавать в цехе
запас катализатора.

Расход катализатора. Для проведения собственно переэтери-
фикации достаточно израсходовать на 1 т перерабатываемых жи-
ров примерно 0,5 кг метилата или 0,6 кг этилата натрия. На прак-
тике расход катализатора значительно выше, так как часть его
разрушается присутствующими в жирах примесями: водой, сво-
бодными жирными кислотами, перекисями и воздухом.

Расход алкогольата натрия (в кг/т) на взаимодействие с при-
месями, содержащимися в жирах, направляемых на переэтерифи-
кацию приведен в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

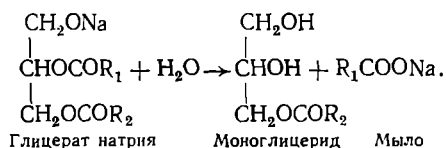
Жир	Величина показателя	Расход, кг/т	
		метилата натрия	этилата натрия
Влажность, %	0,01		0,38
Кислотное число, мг КОН	0,10	0,10	0,12
Перекисное число, % йода	0,10	0,21	0,27

По практическим данным, удельный расход катализатора при
переэтерификации подготовленных жировых смесей составляет
1—1,2 кг/т метилата натрия или 1,2—1,4 кг/т этилата натрия.
ВНИИЖ разработал эффективный способ загрузки катализатора
в виде масляной суспензии. Масляная суспензия алкогольатов на-
трия практически неагрессивна, не самовоспламеняется, удобна для
дозирования и сохраняется в течение нескольких суток без значи-
тельной потери активности.

В качестве катализатора переэтерификации жиров предложено применять также металлический натрий, который дешевле алкоголятов натрия, и при его применении образуется меньше отходов и потерь жира. Однако металлический натрий обладает повышенной способностью самовоспламеняться на воздухе, а при контакте с влагой взрывается. Поэтому его использование на заводах не рекомендуется по условиям техники безопасности.

Деактивация катализатора. Как указывалось выше, часть алкоголятов натрия разрушается при взаимодействии с примесями жиров. Кроме того, в процессе переэтерификации образовавшийся глицерат натрия также постепенно разрушается, образуя натриевые мыла, моно- и диглицериды. Поэтому при правильно выбранной дозировке катализатора остаток глицерата натрия, который необходимо дезактивировать по завершении реакции переэтерификации, не превышает 30—40% первоначального количества.

Для дезактивации катализатора переэтерифицированный жир обрабатывают горячей умягченной водой, при этом протекает следующая реакция:



Мыло, образовавшееся при разрушении глицерата натрия, растворяется в воде. Мыльный раствор отделяют от жира, затем жир промывают до полного удаления мыла и высушивают под вакуумом. Для удаления моно- и диацилглицеридов, образовавшихся при распаде глицерата натрия, переэтерифицированный жир дезодорируют.

ЖИРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Для переэтерификации используют пищевые животные жиры и растительные масла высшего и I сортов, в том числе гидратированное или рафинированное подсолнечное, соевое и хлопковое масла, топленые жиры — свиной, говяжий, бараний и рафинированный саломас.

Примерные рецептуры жировых смесей, подвергаемых переэтерификации с целью получения пластичного пищевого жира для маргариновой продукции и жидкого жира для хлебопечения, приведены в табл. 23.

Подбор исходных жиров при составлении рецептур определяется требованиями к переэтерифицированному жиру. Кроме того, значение имеет и стоимость отдельных видов сырья.

Жиры и масла, направленные на переэтерификацию, необходимо предварительно максимально освободить от влаги, перекисных

Сырье	Содержание сырья в исходной смеси, %	Показатели получаемого продукта
Рецептура № 1		
Подсолнечное, соевое, хлопковое масла и их смеси	25—35	Температура плавления 25—34°C
Саломас с температурой плавления 31—43° С	75—65	
Рецептура № 2		
Подсолнечное, соевое, хлопковое масла и их смеси	30—65	Твердость 40—130 г/см
Пальмовое масло	70—35	
Рецептура № 3		
Хлопковое масло	100	Температура плавления до 25°C
Рецептура № 4		
Подсолнечное или соевое масло	80	
Саломас с температурой плавления 39—43° С	20	
Рецептура № 5		
Пищевые топленые животные жиры	35	Температура плавления 28—35°C
Жидкие растительные масла	15—45	
Саломас с температурой плавления 31—43° С	50—20	
Рецептура № 6		
Пищевой топленый говяжий жир	35—40	Твердость 40—130 г/см
Жидкие растительные масла	65—60	

соединений и свободных жирных кислот, т. е. подвергнуть щелочной нейтрализации и тщательной сушке.

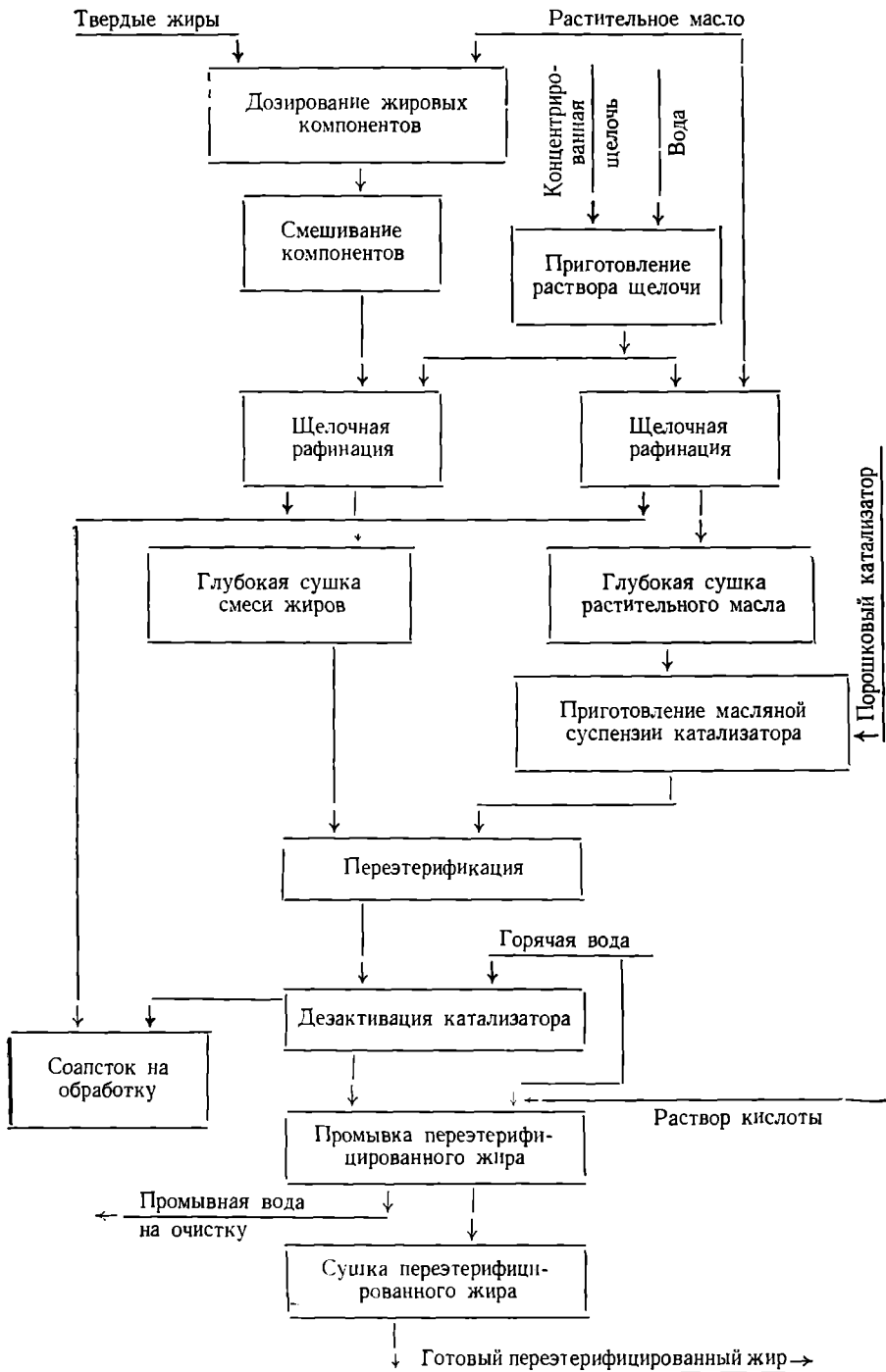
ВНИИЖ разработал следующие требования к качеству жиров и масел, направляемых на переэтерификацию:

Влажность, % массы жира, не более	0,015
Кислотное число, мг КОН, не более	0,20
Перекисное число, % йода, не более	0,05

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРОВ

Принципиальная схема переэтерификации жиров приведена ниже.

Полученный продукт направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую обработку, например дезодорацию.



Процесс переэтерификации можно осуществлять как периодическим, так и непрерывным методом на типовом оборудовании рафинационных цехов.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ В АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Аппаратурно-технологическая схема переэтерификации жиров в аппаратуре периодического действия приведена на рис. 72.

Перед переэтерификацией предварительно готовят исходную смесь жиров. Для этого животные жиры, саломас и растительные масла дозируют в соответствии с рецептурой через ко-

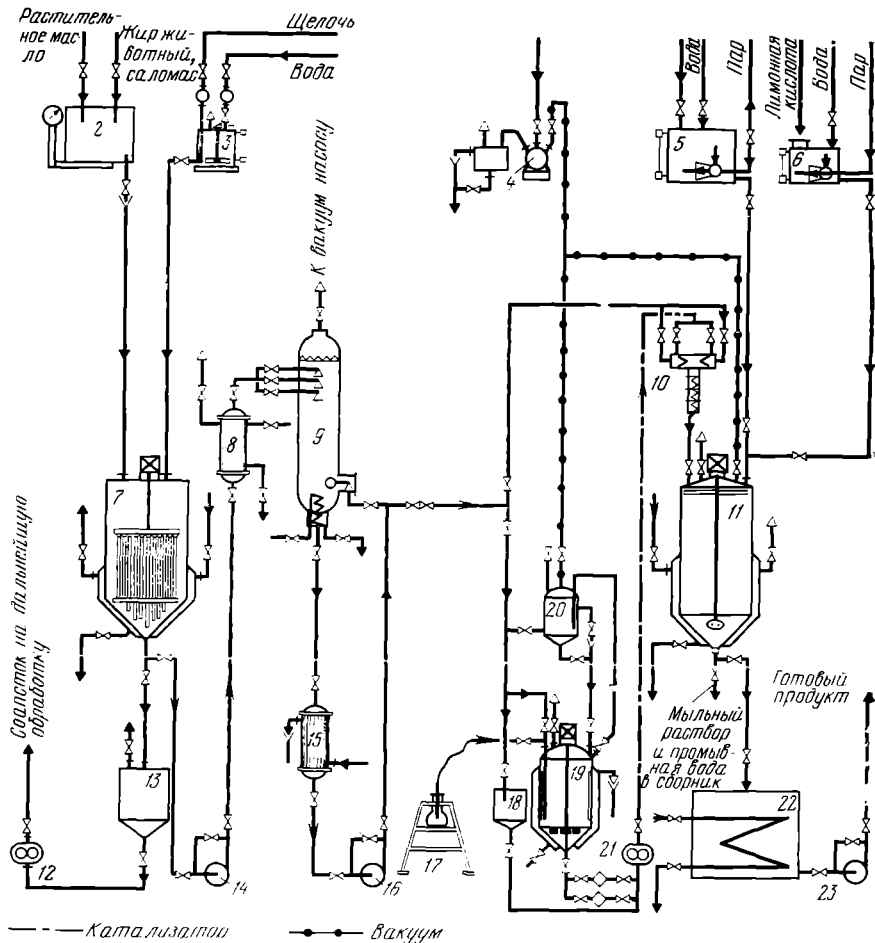


Рис. 72. Аппаратурно-технологическая схема переэтерификации жиров периодическим методом.

робку 2 на весах 1 в типовой нейтрализатор периодического действия 7, где их хорошо перемешивают и подогревают до заданной температуры.

Контролируют кислотное число смеси жиров. Если оно превышает 0,5 мг КОН, то смесь подвергают щелочной нейтрализации по режиму, описанному в гл. 5.

Раствор щелочи подают из мерника 3. Образовавшийся в нейтрализаторе soapstock после отстаивания спускают в сборник 13, из которого насосом 12 откачивают на обработку.

В отличие от типовой схемы щелочной рафинации в данном случае промывку жировой смеси для удаления остатков мыла не проводят, так как мыло не оказывает отрицательного влияния на ход процесса переэтерификации.

Нейтрализованную непромытую смесь жиров откачивают из нейтрализатора 7 насосом 14 в подогреватель 8, где жир нагревается до температуры 135—140°C, и затем подают в вакуум-сушильный аппарат непрерывного действия 9. Остаточное давление в вакуум-сушильном аппарате — не более 4 кПа создается отдельным вакуум-насосом.

Высушенная до остаточной влажности не более 0,015% смесь жиров непрерывно откачивается из вакуум-сушильного аппарата 9 насосом 16 через охладитель 15, где она охлаждается до температуры 80—90°C, и затем поступает в реактор-переэтерификатор 10 и промежуточный сборник 18.

Масляная суспензия катализатора переэтерификации готовится заранее в вакуум-смесителе 19. Для этого в аппарат 19 подают высушенное масло, затем соединяют его с вакуумной системой через масляную ловушку 20. После образования в смесителе вакуума в него из бокса 17 пересасывают партию катализатора переэтерификации. В реактор 10 подают одновременно и непрерывно насосом 16 высушенную смесь жиров и из аппарата 19 насосом-дозатором 21 необходимое количество масляной суспензии катализатора. Из реактора-переэтерификатора 10 смесь жира с катализатором непрерывно поступает в переэтерификатор 11, находящийся под вакуумом, чтобы максимально уменьшить контакт жира с влагой и кислородом воздуха. После подачи порции суспензии катализатора линию промывают маслом, которое подается насосом 21 из мерника 18. Смесь жиров с катализатором выдерживают в переэтерификаторе 11 при перемешивании мешалкой в течение примерно 0,5 ч для завершения реакции. Необходимое разрежение в аппаратах создается вакуум-насосом 4. Температура жира поддерживается в пределах 80—90°C за счет обогрева паром, подаваемым в рубашку аппарата.

По окончании выдержки отключают переэтерификатор 11 от вакуумной системы, останавливают мешалку, берут пробу жира и проверяют цвет и температуру плавления полученного продукта. Характерным признаком нормального протекания процесса является светло-коричневый цвет смеси жира с катализатором (цвет чая).

При несоответствии цвета нормативным требованиям переэтерификацию продлевают, для чего в переэтерификаторе 11 вновь создают разрежение, включают мешалку и насосом-дозатором 21 из смесителя 19 подают дополнительное количество масляной суспензии катализатора.

Процесс переэтерификации прекращают примерно через 0,5 ч, дезактивируя остаток катализатора горячей водой, подаваемой через распылители из мерника 5. Обработанный водой жир в этом же аппарате отстаивают для разделения фаз. Отделившийся мыльный раствор сливают и направляют на обработку для утилизации жиров.

Переэтерифицированный жир с целью удаления остатков мыла обрабатывают в переэтерификаторе 11 при перемешивании 5%-ным раствором лимонной кислоты, подаваемым из мерника 6 через распылители. Затем мешалку останавливают и жир промывают горячей водой, подаваемой через распылители из мерника 5. После отстаивания промывную воду сливают в сборник мыльного раствора. Промывку переэтерифицированного жира горячей водой продолжают до отрицательной качественной реакции на мыло.

Переэтерифицированный жир высушивают под вакуумом в том же переэтерификаторе 11 и сливают в резервуар готового продукта 22, откуда насосом 23 его направляют на отгрузку или дезодорацию.

Производительность типовой установки периодического действия с аппаратами вместимостью 10 т составляет до 20 т переэтерифицированных жиров в сутки.

Данная аппаратно-технологическая схема может быть частично изменена в зависимости от конкретных условий. Если, например, кислотное число жировой смеси не превышает 0,5 мг КОН, смесь не подвергают щелочной рафинации. Тогда из нейтрализатора 7 насосом 14 смесь жиров подают непосредственно в подогреватель 8, и она, пройдя вакуум-сушильный аппарат 9, направляется в реактор-переэтерификатор 10 и аппарат 11.

Приготовление масляной суспензии катализатора

Масляную суспензию катализатора готовят, разбавляя порошкообразный алкогольат натрия в соотношении 1 : 30 нейтрализованным высушенным растительным маслом, предварительно охлажденным до температуры 35—40°C. Для этого используют вакуум-смеситель, исключающий попадание алкогольата натрия в воздух цеха.

Вакуум-смеситель для приготовления масляной суспензии катализатора (рис. 73) представляет собой типовой аппарат с корпусом 9, снабженный герметичной сферической крышкой 11, коническим или сферическим днищем 7 и водяной охлаждающей рубашкой 8. Аппарат имеет турбинную мешалку 4 с частотой вращения 3,3 с⁻¹. Мешалка приводится в движение вертикальным

электродвигателем 1 через редуктор 2. На крышке аппарата находится герметически закрывающийся люк 3.

Для загрузки порошкообразного катализатора с помощью вакуума смеситель оборудован трубопроводом 12, оканчивающимся в нижней части аппарата под слоем масла. Наружный конец трубопровода выполнен из гибкого шланга с наконечником из неискрящего материала. Для уничтожения зарядов статического электричества наконечник заземлен.

Полная вместимость аппарата 3 м³. В смеситель загружают 1,5 т нейтрализованного высушенного масла и охлаждают его водой, подаваемой в рубашку, до температуры 35—40°С. Охлаждающая вода поступает через патрубок 5 и отводится через патрубок 10.

Выгрузка катализатора из смесителя происходит через патрубок 6.

По окончании охлаждения масла в смесителе создают разрежение (остаточное давление 16—24 кПа), включают мешалку и приступают к загрузке катализатора.

Для разгрузки алкоголята натрия из тары в цехе устанавливается прозрачный сухой бокс из органического стекла, оборудованный резиновыми рукавами с перчатками для рук рабочего. Он позволяет визуально наблюдать за вскрытием мешка и выгрузкой катализатора в смеситель.

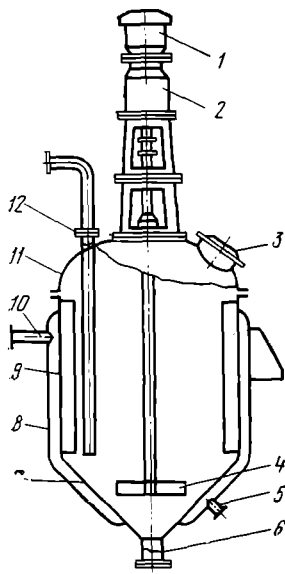


Рис. 73. Схема вакуум-смесителя для масляной суспензии катализатора перезертификации.

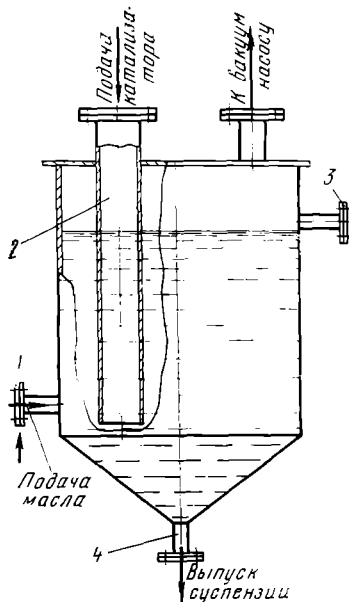


Рис. 74. Схема масляной ловушки.

При загрузке катализатора снимают крышку барабана и мешок с порошкообразным алкоголятом натрия помещают внутри защитного бокса. Одевают резиновые перчатки защитного бокса и развязывают мешок. Затем открывают задвижку на всасывающей линии смесителя, вводят в мешок гибкий шланг и с помощью вакуума засасывают порошкообразный алкоголь натрия под слой масла. Выгрузку алкоголята натрия из вскрытых мешков производят возможно быстрее, чтобы сократить продолжительность его контакта с влажным воздухом. Для приготовления масляной суспензии используют алкоголь натрия целиком из одного барабана.

По окончании загрузки катализатора закрывают задвижку на всасывающем трубопроводе смесителя, а гибкий шланг вытирают ветошью. Затем в смеситель сливают масло из масляной ловушки и закрывают задвижку на вакуумной линии.

Масляную суспензию охлаждают при перемешивании до температуры 25—30°C водой, подаваемой в рубашку аппарата. При этой температуре суспензия может храниться в герметично закрытом смесителе в течение 2—3 сут без значительной потери активности.

При контакте масляной суспензии катализатора с водой, при продолжительном воздействии влажного воздуха или при повышении температуры суспензии до 50°C алкоголь натрия постепенно омыляет жир, что снижает активность катализатора и резко увеличивает вязкость суспензии. Поэтому нельзя допускать попадания воды в смеситель и линию подачи суспензии из смесителя в реактор и разбавлять масляную суспензию катализатора горячим маслом.

Во время работы необходимо следить за тем, чтобы температура масляной суспензии не превышала 30°C.

Порожние мешки от катализатора промывают большим количеством воды. Порожние барабаны возвращают на склад. Бокс моют струей воды и высушивают.

На линии, соединяющей смеситель с вакуум-насосом, установлена масляная ловушка (рис. 74). Она имеет рабочую вместимость около 50 л и снабжена патрубком 1 для подачи высушенного растительного масла, переливной трубой 3 для слива избытка масла в смеситель и сливной трубой 4 для полного освобождения ловушки от масла по окончании загрузки катализатора. Для визуального наблюдения за уровнем масла ловушка имеет смотровое стекло с подсветом.

Во время заполнения смесителя высушенным маслом этим же маслом заполняют до заданного уровня и масляную ловушку.

Вакуумная линия 2, идущая от смесителя, заканчивается в нижней части ловушки под слоем масла. При загрузке катализатора этот масляный слой обеспечивает улавливание частиц алкоголята натрия, увлеченных потоком воздуха. По окончании загрузки катализатора масло с частицами алкоголята натрия сливают из ловушки в смеситель.

Дозирование масляной суспензии катализатора

Непрерывное дозирование масляной суспензии катализатора из смесителя в реактор-переэтерификатор производится шестеренным насосом-дозатором, производительность которого регулируется с помощью вариатора.

Вместо шестеренного насоса-дозатора можно использовать поршневой насос-дозатор марки НД (см. рис. 66). Для улавливания крупных частиц алкоголята натрия перед этим дозатором необходимо устанавливать фильтры.

При соответствии качества подготовленного жира нормативным требованиям расход 3%-ной масляной суспензии этилата натрия составляет 40—45 кг/т жира. Если щелочную нейтрализацию смеси жиров не производили или жировая смесь недостаточно высушена, расход катализатора переэтерификации приходится увеличивать для нейтрализации свободных жирных кислот и связывания влаги в соответствии с приведенными выше нормами.

Следует учесть, что при повышении расхода катализатора затрудняется отделение мыла и резко возрастают отходы и потери на последующих стадиях обработки переэтерифицированного жира.

Кроме того, сам катализатор является дорогим и дефицитным реактивом, повышенный расход его сопровождается удорожанием производства. Поэтому переэтерификацию следует вести, придерживаясь оптимальных нормативных показателей жира, приведенных на с. 250.

По окончании загрузки масляной суспензии алкоголята натрия в переэтерификатор закрывают кран на линии подачи суспензии из смесителя и воздушный клапан на смесителе. В случае длительного перерыва в работе линию подачи суспензии в реактор промывают нейтрализованным высушенным маслом, предварительно охлажденным до температуры не более 35°C. При работе на метилате натрия в процессе загрузки контролируют содержание паров метанола в воздушной среде, которое не должно превышать 5 мг/м³.

На участке, где производится загрузка алкоголята натрия, запрещается пользоваться открытым огнем или проводить работы, сопровождающиеся искрообразованием.

Режим работы

При переэтерификации жиров в аппарате периодического действия придерживаются определенного общего режима.

Определяют кислотное число и содержание влаги в поступающих на переработку жирах и маслах, а для животных жиров и саломаса определяют также температуру плавления. Рассчитывают массу отдельных компонентов, подаваемых на переэтерификацию.

Дозирование компонентов исходной смеси жиров производят на весах в соответствии с утвержденными рецептурами. Правиль-

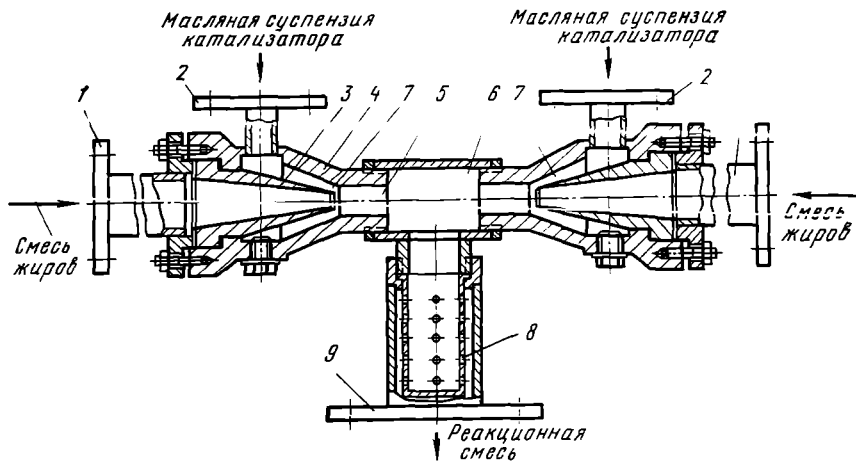


Рис. 75. Струйный реактор-перезтерификатор.

ность дозирования имеет большое значение для получения перезтерифицированного жира стандартного качества, так как ошибки, допущенные на этой стадии, нельзя исправить на последующих стадиях технологического процесса.

Смешивание исходных жиров и масел и их подогрев до температуры $70-90^{\circ}\text{C}$ производят непосредственно в нейтрализаторе.

Глубокая сушка смеси жиров имеет важнейшее значение для успешного осуществления процесса перезтерификации.

Необходимая низкая влажность смеси жиров (не более $0,015\%$) обеспечивается строгим соблюдением режима сушки. После охлаждения до температуры $80-90^{\circ}\text{C}$ нейтрализованную высушенную смесь жиров направляют на перезтерификацию.

Температура жировой смеси, поступающей в реактор-перезтерификатор, поддерживается $80-90^{\circ}\text{C}$. Для завершения процесса перезтерификации смесь жира с катализатором выдерживается в перезтерификаторе при температуре $80-90^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении $16-24$ кПа в течение $0,5$ ч.

Смешивание жира с масляной суспензией катализатора перезтерификации производят в струйном реакторе-перезтерификаторе. Струйный реактор-перезтерификатор (рис. 75), представляет собой смеситель интенсивного действия с двусторонним поступлением компонентов. Он применяется во многих технологических процессах, где требуется тщательное перемешивание реагирующих веществ.

Аппарат состоит из двух инжекторов, соединенных общей камерой смешения. В корпусе 4 имеется два сопла 3, в которые через патрубки 1 под напором подается жировая смесь. Она с двух сторон проходит в приемные камеры 5 и далее в камеру смешения 6. Масляная суспензия катализатора под напором поступает

через патрубки 2 и кольцевые выточки 7 в те же приемные камеры 5. Давлением струи жира масляная суспензия увлекается в камеру смещения 6, выполненную в форме тройника. При столкновении встречных потоков жир интенсивно перемешивается с катализатором. В этот момент начинается процесс переэтерификации. Реакционная смесь переходит в перфорированную трубу 8 и выводится из смесителя через патрубок 9, направляясь для выдержки и завершения реакции в емкостный переэтерификатор.

Для дезактивации катализатора переэтерифицированный жир обрабатывают умягченной водой температурой 90—95°C, подаваемой через распылители в количестве 10% от массы жира. Во время подачи воды мешалку выключают во избежание образования водно-жировой эмульсии, которая может возникнуть под действием мыла, находящегося в жире. После отстаивания в течение примерно 1 ч отделившийся мыльный раствор сливают в сборник.

Для разложения остатков мыла переэтерифицированный жир обрабатывают при перемешивании в течение 10—15 мин 5%-ным раствором лимонной кислоты, подаваемым через распылители в количестве примерно 10 кг на 1 т жира. Затем мешалку останавливают, а жир промывают горячей водой (90—95°), подаваемой через распылители в количестве 10% от массы жира. После отстаивания в течение 1 ч промывную воду сливают в сборник мыльного раствора. Промытый жир должен иметь кислотное число не более 0,5 мг КОН и иметь отрицательную качественную реакцию на мыло.

Для приготовления растворов щелочи и лимонной кислоты, а также для промывки жира от мыла используются умягченная вода или конденсат. Воду подогревают до температуры 90—95°C острым паром. Сушку переэтерифицированного жира до остаточной влажности не более 0,2% производят в самом переэтерификаторе при температуре 80—90°C и остаточном давлении не более 4 кПа.

В необходимых случаях переэтерифицированный жир подвергают отбеливанию в соответствии с действующей технологической инструкцией, обрабатывая его активированной отбельной глиной (0,5—1,0% от массы жира).

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ В АППАРАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

При большом объеме производства процесс переэтерификации жиров ведут в аппаратуре непрерывного действия.

Аппаратурно-технологическая схема переэтерификации жиров непрерывным методом, разработанная ВНИИЖем, представлена на рис. 76.

Отличительной особенностью этой схемы является то, что, используя типовую линию щелочной рафинации жиров с сепараторами и дооборудовав ее аппаратурой для приготовления масляной суспензии катализатора и проведения реакции переэтерификации,

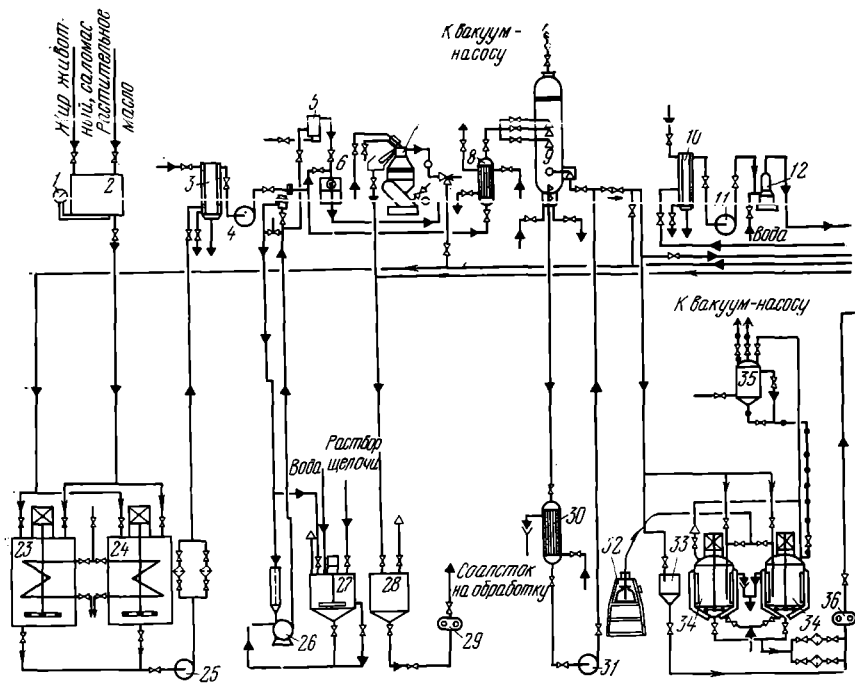


Рис. 76. Аппаратурно-технологическая схема перэтерификации жиров непрерыв-

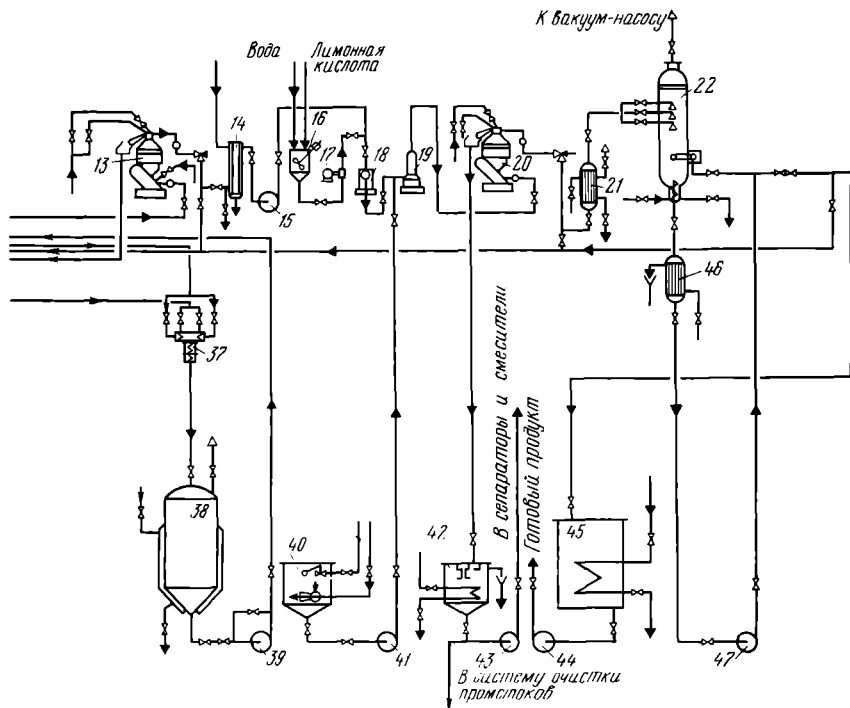
на этой линии осуществляются все технологические операции перэтерификации.

Процесс начинается с подготовки исходной смеси жиров. Для этого животные жиры, саломас и растительные масла дозируют в соответствии с рецептурой через коробку 2 на автоматических весах 1 в резервуар исходной смеси жиров 24, где они хорошо перемешиваются и подогреваются глухим паром до заданной температуры. В резервуар 23 принимают жидкое растительное масло.

В зависимости от кислотного числа жировой смеси работают по одному из двух вариантов: с предварительной щелочной рафинацией и без рафинации.

Если кислотное число смеси жиров превышает 0,5 мг КОН, ее подвергают щелочной нейтрализации. Для этого используют первую ступень линии сепарационной рафинации. Смесь жиров из резервуара 24 откачивают насосом 25 в подогреватель 3 и затем насосом 4 через систему обеспечения постоянного потока ее направляют в дисковый смеситель 6. Одновременно в этот же смеситель из мерника 27 насосом 26 через регулятор расхода и подогреватель 5 подают подготовленный раствор щелочи.

Нейтрализованный жир поступает из дискового смесителя 6 в сепаратор 7 для отделения соапстока, который отводится в сбор-



ным методом.

ник 28, а из него насосом 29 перекачивается на дальнейшую обработку.

Как и при перэтерификации жиров периодическим методом, промывка жировой смеси после щелочной рафинации не требуется. Из сепаратора 7 нейтрализованная смесь жиров, содержащая небольшое количество мыла, поступает через подогреватель 8 в вакуум-сушильный аппарат непрерывного действия 9.

Высушенная жировая смесь охлаждается в холодильнике 30 и затем насосом 31 перекачивается в реактор-перэтерификатор 37.

Если кислотное число жировой смеси не превышает 0,5 мг КОН, ее направляют непосредственно на глубокую сушку. Для этого жировую смесь откачивают из резервуара 24 насосом 25 и направляют через подогреватели 3 и 8 в вакуум-сушильный аппарат непрерывного действия 9. После охлаждения в холодильнике 30 жировая смесь насосом 31 передается в реактор-перэтерификатор 37.

Масляная суспензия катализатора перэтерификации готовится в вакуум-смесителе 34. Они заполняются рафинированным, хорошо высушенным и охлажденным жидким растительным маслом, поступающим из резервуара 23. Затем в смеситель под слой

масла засасывается через бокс 32 порошкообразный катализатор. Образующаяся при этом катализаторная пыль улавливается в масляной ловушке 35, а трубопровод, по которому поступает порошкообразный катализатор, промывается маслом из бабка 33.

В реактор-переэтерификатор 37 непрерывно поступает высушенная жировая смесь и одновременно из смесителя 34 насосом-дозатором 36 подается необходимое количество масляной суспензии катализатора переэтерификации.

Из реактора-переэтерификатора 37 смесь жира с катализатором непрерывно поступает в проточный переэтерификатор-экспозитор 38, где выдерживается в потоке в течение примерно 0,5 ч.

Для дезактивации катализатора переэтерификации, отделения соапстока, промывки и сушки переэтерифицированного жира используются вторая и третья ступени линии сепарационной рафинации.

Смесь переэтерифицированного жира, содержащую мыло и остатки катализатора, непрерывно откачивают из переэтерификатора-экспозитора 38 насосом 39 в подогреватель 10, а затем насосом 11 направляют в ножевой смеситель 12, где она смешивается с горячей умягченной водой.

Затем эта смесь поступает в сепаратор 13, в котором происходит отделение соапстока. Получаемый соапсток направляют в сборный резервуар 28.

Из сепаратора 13 переэтерифицированный жир, содержащий небольшое количество мыла, поступает в подогреватель 14, и затем насосом 15 направляется в дисковый смеситель 18, где жир обрабатывается раствором лимонной кислоты. Этот раствор готовят в мешалке 16, откуда насосом-дозатором 17 он подается в смеситель 18. Из смесителя 18 жир поступает для промывки в ножевой смеситель 19, куда одновременно из резервуара 40 насосом 41 подается горячий конденсат.

Смесь переэтерифицированного жира с водой поступает в сепаратор 20, в котором промывная вода отделяется от жира. Затем она направляется в цеховую жироловушку 42. Здесь промывная вода подогревается глухим паром до температуры 90—95°C. Затем она откачивается насосом 43. Эта вода частично расходуется на дезактивацию катализатора переэтерификации и разбавление соапстока. Избыток промывной воды направляется на обработку раствором хлористого кальция.

Промытый переэтерифицированный жир из сепаратора 20 непрерывно поступает через трубчатый подогреватель 21 на сушку в вакуум-сушильный аппарат непрерывного действия 22.

Высушенный жир охлаждают в холодильнике 46 и насосом 47 направляют в резервуары готового продукта 45, откуда насосом 44 откачивают на отгрузку или дезодорацию.

Для создания необходимого разрежения на участке переэтерификации жиров устанавливаются мощные вакуум-насосы.

На линии непрерывной переэтерификации жиров производится автоматическое регулирование параметров. Температура жира,

реагентов, тепло- и хладоносителей измеряется термометрами Т и регулируется приборами РТ. Расход жиров, раствора щелочи, горячей воды регулируется расходомерами РМ. Сигнализаторы и регуляторы уровня СУ и РУ позволяют контролировать и регулировать уровень жидкости в аппаратах и резервуарах.

Производительность при работе по этой схеме составляет до 150 т переэтерифицированных жиров в сутки.

Режим работы

Режим работы при переэтерификации жиров непрерывным методом примерно такой же, как и при периодическом методе. Сначала проверяют качество жирового сырья, основных и вспомогательных материалов. Затем проводят необходимые подготовительные и вспомогательные операции.

Приготавливают растворы щелочи и лимонной кислоты и умягченную воду или конденсат. В смесителях подготавливают 3%-ную масляную суспензию катализатора переэтерификации. Для обеспечения непрерывности процесса в линии установлены два смесителя 34 (см. рис. 76), работающих поочередно. При пуске линии масляную суспензию катализатора готовят одновременно в обоих смесителях 34.

Высушивание растительного масла для приготовления суспензии катализатора производится в вакуум-сушильном аппарате 9 непрерывно при температуре 135—140°C и остаточном давлении не более 4 кПа. Для нагревания масла в трубчатый подогреватель 8 подают водяной пар давлением 1 МПа.

Высушенное до влажности не более 0,015% растительное масло охлаждают в холодильнике 30 до температуры 80—90°C и направляют в смесители 34, ловушку 35 и промежуточный бачок 33. Во время заполнения смесителей 34 высушенным маслом (примерно по 3,3 т) в рубашки смесителей подают холодную воду и при перемешивании охлаждают масло.

Со склада получают и доставляют в цех барабаны с катализатором. В каждый смеситель загружают по 100 кг алкоголята натрия.

После загрузки смесителя маслом и снижения температуры масла до 30—40°C в смесителе создают с помощью вакуум-насоса через ловушку 35 разрежение (остаточное давление 16—24 кПа) и приступают к загрузке катализатора через защитный бокс 32. Во время загрузки катализатора его интенсивно перемешивают с маслом.

В резервуаре 24 готовят жировую смесь в соответствии с утвержденными рецептурами и подогревают до температуры 70—80°C.

Интенсивность подачи смеси жиров в смеситель 6 контролируется по расходомеру. Подогрев смеси жиров до температуры 90—95°C осуществляется в подогревателе 3 насыщенным паром давлением 0,4 МПа.

Щелочная нейтрализация смеси жиров проводится в смесителе 6 при температуре 90—95°C путем обработки ее раствором натриевой щелочи концентрацией 65—70 г/л, взятым с избытком 10% от теоретически необходимого количества.

Количество щелочного раствора, подаваемого в дисковый смеситель 6, контролируется по расходомеру. Подогрев раствора до температуры нейтрализации производится в подогревателе 5.

Нейтрализованная смесь жиров, содержащая обычно не более 0,05% мыла, из сепаратора поступает на сушку в вакуум-аппарат 9. Сушка производится при таких же параметрах, как и сушка масла для приготовления суспензии катализатора перэтерификации.

Процесс перэтерификации осуществляется в двух реакторах: начинается в реакторе 37 и завершается в перэтерификаторе-экспозиторе проточного типа 38, в котором жир при температуре 80—90°C находится не менее 0,5 ч. Длительность пребывания жира регулируется автоматически путем изменения интенсивности откачки жира насосом 39.

Перэтерификатор-экспозитор 38 имеет такое же устройство, как в схеме перэтерификации жиров периодическим методом. Он представляет собой типовой химический аппарат с коническим или сферическим днищем, герметичной крышкой, паровой рубашкой и механической мешалкой.

Как и при периодическом методе, характерным признаком наличия в жире достаточного количества катализатора и нормального течения реакции является светло-коричневый цвет жира на выходе из перэтерификатора.

Для дезактивации катализатора перэтерификации и разбавления образующегося мыла в ножевой смеситель 12 из жироловушки 42 подают 70—80 л/т горячей умягченной воды.

Раствор лимонной кислоты 5%-ной концентрации готовят в мешалке 16, из которой насосом-дозатором 17 его в количестве 3—5 л/т подают в смеситель 18. Перэтерифицированный промытый жир должен иметь кислотное число не более 0,5 мг КОН и давать отрицательную качественную реакцию на мыло.

Сушка перэтерифицированного жира производится в вакуум-сушильном аппарате 22 при температуре 90—95°C и остаточном давлении не более 4 кПа.

Готовый продукт передают на склад для отгрузки потребителям или на дальнейшую обработку.

Основные параметры ведения процесса перэтерификации жиров в аппаратуре непрерывного действия следующие:

Операция	Температура °C	Остаточное давление в аппарате, кПа
Сушка жиров, направляемых на перэтерификацию	135—140	4
Охлаждение жиров после сушки	80—90	—
Приготовление суспензии катализатора перэтерификации	30—40	16—24

Хранение суспензии катализатора	25—30	—
Перезэтерификация в реакторе переэтерификаторе непрерывного действия	80—90	350—400
Экспозиция в аппарате проточного типа	80—90	16—24
Деактивация катализатора	90—95	—
Обработка переэтерифицированного жира раствором лимонной кислоты	90—95	—
Промывка жира	90—95	—
Сушка жира	90—95	4
Охлаждение переэтерифицированного жира после сушки	60—70	—

Пуск и остановка аппаратов линии. Перед пуском коммуникации промывают горячей водой, а на участке переэтерификации — хорошо высушенным маслом. Использованное для промывки масло откачивают в бак возврата и направляют на рафинацию. Проводят необходимые подготовительные и вспомогательные операции. Резервуар 24 (см. рис. 76) заполняют смесью жиров и подогревают ее до температуры 70—80°С, а резервуар 23 — жидким растительным маслом.

В соответствующих мерниках готовят растворы щелочи, лимонной кислоты и горячей умягченной воды. Устанавливают краны и вентили на аппаратах и трубопроводах в соответствии со схемой и технологической инструкцией, имеющейся на рабочем месте, и с учетом принятого режима работы (с предварительной щелочной рафинацией или без нее).

По заданной производительности участка переэтерификации жиров и принятой рецептуре устанавливают необходимую производительность автоматических весов подачи жировых компонентов и насосов-дозаторов.

Включают воздушный компрессор, обслуживающий контрольно-измерительные приборы, и водяной насос, подающий воду для охлаждения и смачивания уплотнительных узлов смесителей и сепараторов.

Пуск аппаратов линии сепарационной рафинации, деактивации катализатора, промывки и сушки полученного продукта проводят так же, как описано в гл. 5.

При кратковременной остановке прекращают автоматическое дозирование компонентов жировой смеси и подачу ее, а также подачу жировой смеси и суспензии катализатора в реактор-переэтерификатор 37 (см. рис. 76). Все коммуникации промывают жидким маслом, чтобы там не осталась и не застыла жировая смесь. Последовательно выключают отдельные аппараты и насосы в соответствии с действующими на заводе инструкциями.

При длительной остановке, например при подготовке оборудования к ремонту, необходимо, чтобы не осталось жиров в резервуарах 23 и 24, а также масляной суспензии катализатора в смесителях 34. Готовую продукцию из вакуум-сушильного аппарата 22 и резервуара 45 следует откачать на склад, а soapсток — на склад или в цистерны для отправки потребителям. Необходи-

мо освободить все мерники растворов щелочи, лимонной кислоты и горячей воды.

Если предстоит ручная зачистка резервуаров или аппаратов, то на паровой линии предварительно устанавливают заглушки.

ОТХОДЫ И ПОТЕРИ ПРИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРОВ

Отходы и потери жиров при переэтерификации зависят от расхода катализатора. При соответствии качества исходных жировых смесей, направляемых на переэтерификацию, нормативным требованиям отходы и потери жира при периодическом или непрерывном методах переэтерификации не превышают суммарно 0,8% массы перерабатываемой жировой смеси.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что представляют собой переэтерифицированные жиры и чем они отличаются от саломаса, полученного методом гидрогенизации?
2. На каком принципе основан процесс переэтерификации жиров?
3. Какие катализаторы применяются при переэтерификации жиров?
4. Как готовятся катализаторы для проведения переэтерификации жиров?
5. Какие меры техники безопасности необходимо соблюдать при работе с катализаторами (алкоголятами)?
6. Как проводится дезактивация катализатора и какие при этом протекают химические реакции?
7. Какие требования предъявляются к жирам, направляемым на переэтерификацию? Как влияет на процесс переэтерификации и расход катализатора присутствие в жирах влаги, свободных жирных кислот и перекисных соединений?
8. Как работает реактор-переэтерификатор периодического действия?
9. Какая схема используется для переэтерификации жиров непрерывным методом?
10. От чего зависят отходы и потери при переэтерификации жиров?

Глава 12. ОЧИСТКА ЖИРСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Важное место в проблеме защиты окружающей среды занимает охрана водных ресурсов. Осуществляемые мероприятия по охране водных ресурсов направлены на ограничение расхода свежей воды на промышленно-производственные нужды и тщательную очистку промышленных стоков, сбрасываемых в канализационные сети. Воду, используемую для производства на гидрогенизационных заводах, можно разделить на две основные группы:

вода, применяемая для охлаждения жиров и газов в аппаратах, имеющих рубашки или змеевики. В этих аппаратах вода не соприкасается с охлаждаемым материалом, поэтому она не нуждается в очистке и называется условно-чистой. Ее собирают, охлаждают в градирнях за счет испарения части влаги при продувке воздухом, после чего возвращают в процесс. Таким образом, эта вода обращается многократно, и необходимо только по-

полнить ту ее часть, которая испаряется (и разбрызгивается) в градирне;

вода, используемая для промывки жиров и циркуляционных газов на различных участках производства. Она обычно содержит небольшое количество механически увлеченного жира, некоторое количество мыла в растворенном виде и жиры и жирные кислоты в эмульгированном состоянии. Кроме органических веществ в промышленных стоках на отдельных участках производства содержится повышенное количество минеральных солей — поваренной соли, сульфата натрия и т. д.

Эти промышленные стоки подлежат обязательной очистке.

Для улавливания жиров, содержащихся в сточных водах, применяются различные методы. Для извлечения механически увлеченного жира используются жироловушки, для улавливания эмульгированного жира, например из конденсаторов дезодорационных установок, применяется метод флотации, для выделения и утилизации жира из мылосодержащих сточных вод — метод обработки хлористым кальцием, разработанный ВНИИЖем.

Необходимо отметить, что очистка сбрасываемых вод кроме защиты от загрязнений водоемов позволяет уловить и утилизировать находящиеся в них жировые примеси и другие полезные продукты.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ЖИРОЛОВУШКАХ

На различных стадиях рафинации и гидрогенизации жиры подвергаются промывке водой. В отработавшей воде обычно содержится некоторое количество механически увлеченного жира.

Для более полного улавливания увлеченного жира отработавшую воду пропускают через систему жироловушек. Как правило, таких жироловушек на пути движения отработавшей воды устанавливают не менее двух. Первую жироловушку устанавливают непосредственно в цехах. Улавливаемый в ней жир обычно возвращается в технологический процесс этого же цеха и сокращает удельный расход сырья. Вторую жироловушку устанавливают во дворе предприятия. В нее попадают жиры, содержащиеся в промышленных стоках из нескольких цехов.

Принцип работы жироловушек основан на том, что жир как более легкий стремится подняться кверху, где он образует плавающий слой, который периодически или непрерывно собирается и отводится в сборник. Для более полного отделения жира устанавливают секционные жироловушки.

Схема секционной жироловушки простейшего типа показана на рис. 77.

Прямоугольная коробка 1 разделена поперечными перегородками 2 на несколько секций-отсеков, сообщающихся между собой при помощи переливных карманов 3. Размеры жироловушки и ее секций выбирают такими, чтобы скорость движения воды

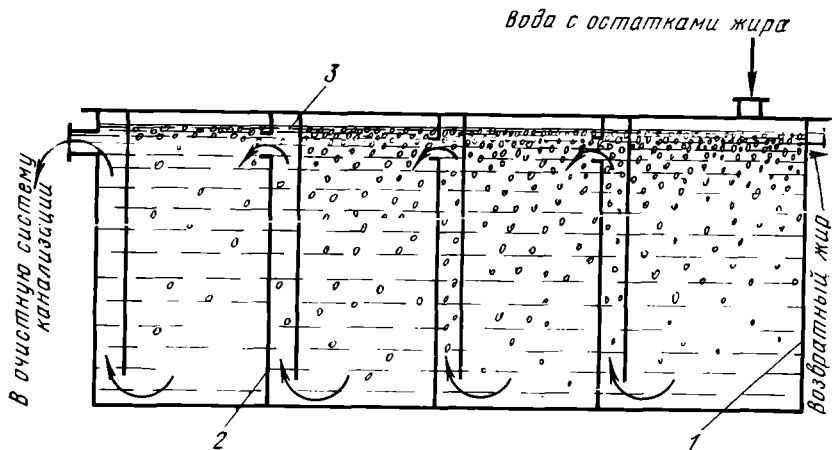


Рис. 77. Схема секционной жироловушки.

в них была не больше 3—4 мм/с. При медленном движении скорость подъема жировых капелек кверху будет больше, чем скорость перехода ее в следующую секцию, и поэтому они не будут увлекаться течением воды.

Содержащая жир вода сливается в первую по ходу секцию жироловушки. Здесь отделяется часть жира. Затем через переточный карман 3, сообщающийся с первой секцией своим нижним открытым концом, частично освободившаяся от жира вода переходит во вторую секцию, где также происходит всплывание жира. Таким же путем вода переходит в третью, четвертую и последующие секции жироловушки.

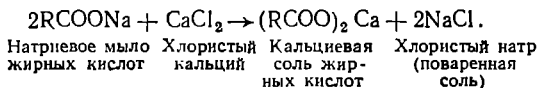
Если в воде присутствует растворенное мыло, которое эмульгирует часть жира, жироловушка не обеспечивает полную его выделения. В этом случае в воду добавляют минеральную кислоту, которая разлагает мыло. Выделяющиеся при этом жирные кислоты вместе с нейтральным жиром всплывает кверху. Накапливающийся жир собирается с поверхности воды вакуум-сборником и используется для различных технических целей.

Необходимо подчеркнуть, что нормальное функционирование жироловушек сокращает размер отходов и потерь жиров и облегчает последующую очистку сточных вод.

В производственной практике существует большое количество конструкций жироловушек, отличающихся главным образом размерами и устройством для сбора всплывшего кверху жира и очистки для удаления осевшего шлама.

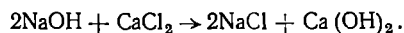
ОЧИСТКА МЫЛОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ХЛОРИСТЫМ КАЛЬЦИЕМ

При обработке мылосодержащих сточных вод хлористым кальцием образуются нерастворимые в воде кальциевые соли



Получаемая кальциевая соль в процессе своего образования сорбирует (поглощает) на своей поверхности некоторое количество нейтрального жира, эмульгированного в мыльной воде, образуя своего рода капсулы. По практическим данным, количество сорбируемого жира доходит до 100% от массы образующейся кальциевой соли.

Наряду с основной реакцией хлористый кальций взаимодействует и со свободным гидроксидом натрия (NaOH), всегда присутствующим в небольшом количестве в промывной воде. При этом образуется гидроксид кальция [Ca(OH)₂]



В результате обработки мылосодержащих сточных вод раствором хлористого кальция в воде образуется суспензия (взвесь) кальциевых солей жирных кислот и нейтрального жира, которая отделяется от воды фильтрованием. После фильтрования в сточной воде находится незначительное количество жировых примесей.

Примерный состав водных стоков, получаемых при промывке жиров после щелочной рафинации, до и после обработки хлористым кальцием приведен ниже.

	До очистки		После очистки	
	кг/т		кг/т	
Натриевое мыло жирных кислот	10	1	—	—
Нейтральный жир	10	1	0,03	0,003
Гидроксид натрия	0,3	0,03	—	—
Хлористый кальций	—	—	0,25	0,025
Гидроксид кальция	—	—	0,25	0,025
Хлористый натрий	—	—	2,5	0,25

Состав концентрата

Осадок кальциевых солей, выделяемый из сточных вод, носит название «концентрат кальциевых солей жирных кислот». Согласно утвержденным временным техническим условиям этот концентрат должен содержать общего жира не менее 45%, связанных жирных кислот 50—90% к общему содержанию жира, влаги и летучих веществ не более 50%, соединений кальция в пересчете на кальций не более 5%, солей, содержащих хлор (хлоридов), не более 1%, никеля не более 150 мг/кг. Посторонние примеси не допускаются.

Концентрат кальциевых солей может быть использован в качестве жировой добавки в комбикорма для животных и птицы, а также для приготовления некоторых консистентных смазок.

Масса образующегося товарного концентрата кальциевых солей жирных кислот влажностью 50% составляет примерно двойное количество от содержащихся в промывной воде натриевого мыла и нейтрального жира. При концентрации мыла в промывной воде 1% и нейтрального жира 1% масса получаемого концентрата составляет около 40 кг на каждый 1 м³ обрабатываемой воды. На заводе, где щелочной рафинации подвергается 300 т жиров, можно получить 800 кг концентрата кальциевых солей, в котором находится около 360 кг жиров.

Расход хлористого кальция

Для обработки промывных вод применяют технический хлористый кальций с молекулярной массой 111. Он выпускается нескольких марок и сортов в твердом и жидком виде.

Растворение плавленного и кальцинированного хлористого кальция проводится с соблюдением тех же условий, что и едкого натра. Но чаще всего хлористый кальций поступает на заводы в жидком виде в железнодорожных цистернах.

Исходя из приведенного выше уравнения реакции, теоретический расход сухого хлористого кальция на 1 кг 100%-ных натриевых солей жирных кислот, содержащихся в промывной воде, составляет 0,183 кг. Кроме того, на каждый 1 кг свободного гидроксида натрия расходуется 1,4 кг хлористого кальция.

Общий расход раствора хлористого кальция (в л) на обработку промывных вод можно рассчитать по формуле

$$P_K = [(M \cdot 0,183 + Ш \cdot 1,4) K] 100/U,$$

где M — содержание мыла в промывной воде, кг; $Ш$ — содержание свободного гидроксида натрия в промывной воде, кг; K — коэффициент избытка хлористого кальция, вводимый для полноты реакции (обычно $K=1,1$, избыток составляет 10%); U — концентрация хлористого кальция в растворе, %.

Пример. Определить расход раствора хлористого кальция концентрацией 32% для обработки 1 м³ промывной воды, содержащей 0,9% (9 кг/м³) натриевого мыла и 0,025 (0,25 кг/м³) свободного гидроксида натрия.

Подставляя эти данные в вышеприведенную формулу, определяем расход хлористого кальция (в л)

$$P_K = \frac{(9 \cdot 0,183 + 0,25 \cdot 1,4) \cdot 1,1 \cdot 100}{32} = 6,8.$$

Технологические операции обработки воды

Аппаратурно-технологическая схема обработки мылосодержащих вод хлористым кальцием приведена на рис. 78. Выпускаемые из производственной аппаратуры мылосодержащие сточные воды пропускают через секционную жироловушку 1, где от них отделяется часть увлеченного нейтрального жира, который собирается и возвращается в производство. Из жироловушки вода насосом 2 перекачивается в один из двух накопительных резервуа-

ров 3, вместимость которого рассчитывается на прием суточного количества сточных вод.

Когда один резервуар заполнен, начинают перекачивать воду во второй резервуар, а содержимое первого тщательно перемешивают. Затем отбирают пробу воды и направляют ее в лабораторию для определения содержания в ней натриевого мыла, нейтрального жира и свободного едкого натра. По этим данным рассчитывают расход раствора хлористого кальция.

Из первого резервуара вода насосом 4 направляется в струйный смеситель 10, в котором она смешивается с раствором хлористого кальция. По пути из резервуаров к смесителю вода проходит через паровой эжектор 5, если ее надо подогреть, или через воздушный охладитель 6, если температура ее слишком высока. Температура воды на входе в струйный смеситель автоматически поддерживается регулятором *РТ* около 50°C. Давление воды на входе в смеситель, создаваемое насосом 4, поддерживается в пределах 0,3—0,4 МПа и контролируется манометром. Количество поступающей воды регулируется расходомером *Р*.

Раствор хлористого кальция насосом 7 подается из запасного резервуара 8 в напорную коробку 9, расположенную на высоте 2,5—3 м над уровнем струйного смесителя 10.

Раствор хлористого кальция поступает в смеситель самотеком. Количество его регулируется автоматическим ротаметром *РМ*.

Смесь промывной воды с хлористым кальцием переходит в реактор 11, в котором завершается формирование осадка, и выдерживается в нем примерно 15 мин, после чего она перекачивается насосом 12 на фильтр-пресс 13. Здесь отделяется концентрат кальциевых солей жирных кислот, а очищенная промывная вода сбрасывается в канализацию. На трубопроводе, отводящем воду в канализацию, установлен автоматический солемер, который проверяет содержание свободных солей кальция. Если оно превышает заданный уровень, тогда передается сигнал на автоматический клапан, который уменьшает поступление в смеситель хлористого кальция.

При отсутствии автоматического солемера состав сточных вод периодически проверяется лабораторией завода.

Осадок на фильтр-прессе продувается воздухом и паром для снижения его влажности, после чего выгружается с фильтров, транспортером 14 передается в контейнер 15 и транспортируется потребителям.

При большом количестве обрабатываемых сточных вод, вместо фильтр-прессов можно применять саморазгружающиеся фильтры разных систем, описание которых приведено в гл. 6, а также барабанные вакуум-фильтры.

Разработанный ВНИИЖем метод очистки мылосодержащих сточных вод можно использовать для обработки разных промывных вод, в том числе промывной воды, получаемой при очистке циркуляционного водорода.

Режим работы

Для успешной очистки сточных вод требуется соблюдение ряда условий: промывная вода не должна содержать в себе повышенного количества нейтрального жира — не более 100% массы жирных кислот в виде мыла, содержание свободного едкого натра в промывной воде не должно превышать 1%. При этом надо помнить, что каждый 0,1% свободного гидроксида натрия, находящегося в промывной воде, при взаимодействии с хлористым кальцием образует до 1,5 г/л хлористого натра и до 1 г/л гидроксида кальция. Все операции должны тщательно выполняться на основе результатов анализа сточных вод.

С целью снижения содержания в обрабатываемой воде увлеченного нейтрального жира ее предварительно пропускают через механическую жироловушку.

Для тщательного смешивания промывной воды с хлористым кальцием применяют двусторонний струйный смеситель конструкции ВНИИЖа (см. рис. 75).

В смеситель через патрубки под давлением 0,4 МПа поступает обрабатываемая промывная вода. Она с двух сторон проходит в приемные камеры и далее в камеру смешения. Раствор хлористого кальция под собственным давлением 0,02—0,03 МПа поступает в те же приемные камеры.

Под давлением струи воды раствор хлористого кальция направляется в смесительную камеру. Под влиянием встречных потоков вода интенсивно перемешивается с раствором хлористого кальция, который реагирует с находящимся в ней мылом. Смесь

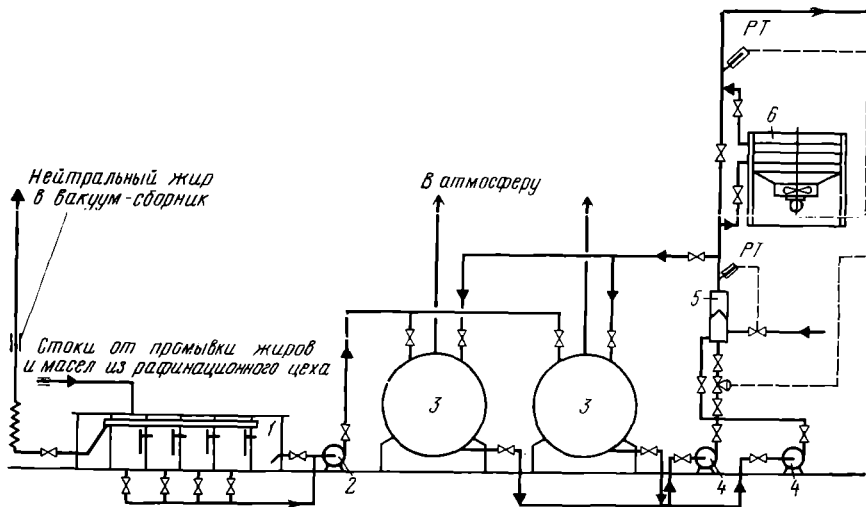


Рис. 78. Аппаратурно-технологическая схема обработки мылосодержащих сточ-

проходит через отверстия в перфорированной трубе и выводится из смесителя.

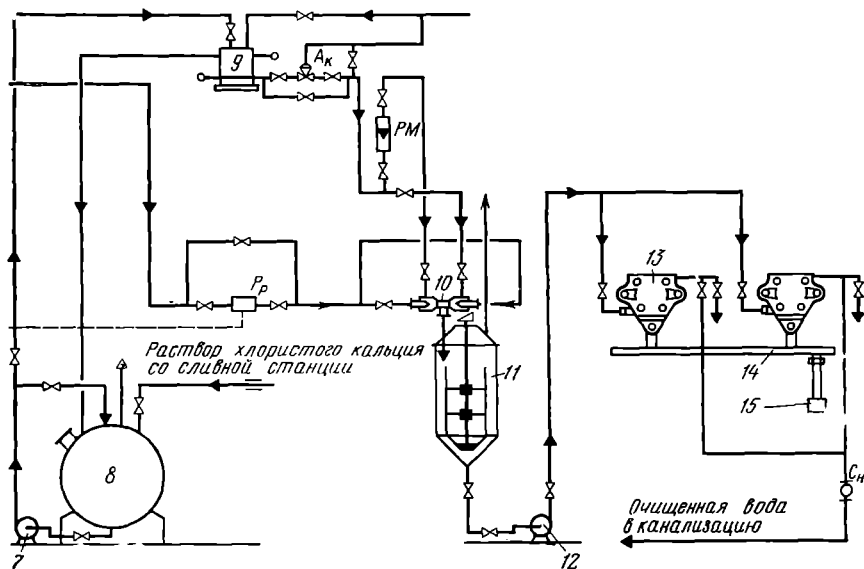
Производительность струйного смесителя до 8 т/ч воды.

Реакция образования кальциевых солей практически заканчивается в струйном смесителе. Однако для образования относительно крупных хлопьев, на которых сорбируется нейтральный жир, смесь воды с хлористым кальцием выдерживается примерно в течение 15 мин в аппарате с медленно вращающейся механической мешалкой.

Для этого можно использовать любой цилиндрический аппарат с коническим дном, рамная мешалка которого имеет частоту вращения примерно $0,33 \text{ с}^{-1}$.

Ниже приведены параметры обработки промывных вод раствором хлористого кальция.

Температура, °С	
промывной воды, поступающей в струйный смеситель	50
раствора хлористого кальция, поступающего в смеситель	20—25
промывной воды, подаваемой на фильтр-прессы	45—50
Давление, МПа	
промывной воды, поступающей в струйный смеситель	0,3—0,4
раствора хлористого кальция, поступающего в струйный смеситель	0,02—0,03
промывной воды, подаваемой на фильтр-прессы	не выше 0,3—0,4



ных вод хлористым кальцием.

Пуск и остановка линии

Пуск линии. Перед пуском установки в напорной коробке 9 готовят (см. рис. 78) запас раствора хлористого кальция. Перемешивают содержимое очередного резервуара для промывных вод, отбирают из него пробу и после определения в лаборатории содержания мыла, нейтрального жира и свободного едкого натра рассчитывают расход хлористого кальция. На основе этих расчетов устанавливают показатели автоматических приборов, которые регулируют подачу промывной воды и реактивов. Затем устанавливают арматуру на трубопроводах в рабочее положение и

Т а б л и ц а 24

Неполадки	Причины	Способы устранения
Повышение давления на манометре перед струйным смесителем 10.	Засорение сопел	Разобрать смеситель 10 и прочистить сопла
Понижение давления на манометре перед струйным смесителем 10	Увеличение выходного сечения сопел вследствие механического износа	Заменить сопла в смесителе 10
Очищенная вода после фильтр прессы 13 содержит повышенное содержание общего жира	Недостаточная подача раствора хлористого кальция	Проверить содержание общего и нейтрального жира в исходной воде, отрегулировать расход хлористого кальция
	Недостаточное время выдержки в реакторе 11 перед фильтрованием	Увеличить время выдержки в реакторе 11
Плохо формируется и укрупняется осадок в реакторе 11	Недостаточная подача раствора хлористого кальция	Отрегулировать расход хлористого кальция
	Температура реакционной смеси выше 50 или ниже 30° С	Отрегулировать температуру воды, пропуская ее через охладитель или паровой эжектор 5
	Недостаточное время выдержки	Увеличить время выдержки в реакторе 11
В воде после фильтр прессы 13 имеется взвесь осадка кальциевых мыл	Прорыв фильтровальной ткани на одной или нескольких плитах	Перекрыть запорную арматуру на выходе воды из дефектной плиты, после окончания фильтрования, во время разборки и зачистки фильтра от осадка заменить прорванную фильтровальную ткань на дефектных плитах
	Повышение давления выше оптимального	Прекратить фильтрование, разобрать и почистить фильтр-пресс

включают последовательно насос 4, паровой эжектор 5 или охладитель 6 и струйный смеситель 10.

Первые мутные порции фильтрата возвращают в реактор 11. По мере заполнения рам фильтр-пресса сопротивление, оказываемое фильтратом, возрастает. Когда давление повышается до 0,3—0,4 МПа фильтр-пресс останавливают на чистку.

Остановка линии. Остановку линии ведут в порядке, обратном пуску. Пропускают через фильтр все содержимое реактора 11, после чего останавливают насос 12 и выключают мешалку реактора 11. Закрывают арматуру на всех питающих трубопроводах, контрольно-измерительных и регулирующих приборах. При более или менее длительных остановках трубопроводы промывают чистой горячей водой.

В процессе технологической обработки промывных вод хлористым кальцием могут возникнуть отклонения. В табл. 24 приведены характер неполадок и способы их устранения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На каком принципе основан метод очистки мылосодержащих сточных вод хлористым кальцием?
2. Что происходит с нейтральным жиром, содержащимся в промывной воде, при обработке ее хлористым кальцием?
3. Какая реакция протекает между хлористым кальцием и свободным едким натром и какое при этом образуется соединение?
4. Как работает жироловушка?
5. В каком случае жиры, улавливаемые в жироловушках, возвращаются в производство и когда они передаются на технические цели?
6. Как работает двусторонний струйный смеситель воды?
7. Какие параметры надо выдерживать при обработке промывной воды хлористым кальцием?
8. Как можно использовать осадок кальциевых солей жирных кислот?

Глава 13. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Мероприятия по охране труда и технике безопасности в нашей стране входят в общий комплекс организации производства.

Все производственные цехи и участки, занятые гидрогенизацией жиров, относятся к пожароопасным, а цехи, в которых производятся работы с водородом, — к взрывоопасным.

Пожароопасность производства обусловлена тем, что применяемые жиры и масла дают на воздухе вспышку при температуре 230—240°С и при горении выделяют большое количество тепла — до 42 000 кДж/кг.

Взрывоопасность производства обусловлена тем, что водород образует с воздухом взрывоопасные смеси, которые могут взры-

ваться при концентрации водорода в воздухе 4—75% об. и обладают большой взрывной силой. К взрывоопасным относятся цехи: газовые (водородные), автоклавные, компрессорные (для водорода), фильтровочные, а также участки на которых по условиям производства сырье и материалы обрабатываются водородом. К взрывоопасным относятся также газгольдеры для водорода, водяного газа и других газов-восстановителей, колодцы для обслуживания газгольдеров и газовых коммуникаций.

Современный уровень гидрогенизационного производства позволяет обеспечить безопасные условия работы при условии, что обслуживающий персонал соблюдает действующие на рабочих местах технологические инструкции, нормы и правила техники безопасности.

При этом важное значение имеет точное и неукоснительное выполнение действующих инструкций по пуску, наладке и остановке оборудования, а также по его обслуживанию в процессе эксплуатации.

Особые меры предосторожности должны соблюдаться при проведении ремонта оборудования, коммуникаций и арматуры.

ИНСТРУКТАЖ ПО БЕЗОПАСНЫМ УСЛОВИЯМ РАБОТЫ

К выполнению самостоятельных работ допускаются рабочие не моложе 18 лет после прохождения ими вводного инструктажа и инструктажа на рабочем месте по технике безопасности, противопожарным мероприятиям и производственной санитарии.

Вводный инструктаж проводит инженер по технике безопасности предприятия. В процессе вводного инструктажа рабочего знакомят с общими правилами по технике безопасности и правилами поведения на территории и в цехах данного предприятия с учетом специфических условий работы гидрогенизационного завода.

Работник местной противопожарной части с участием представителя добровольной пожарной дружины знакомит рабочего основными правилами противопожарной профилактики и первичными мерами ликвидации очагов загорания.

Инструктаж на рабочем месте проводит мастер, начальник смены или цеха, в непосредственное подчинение которого поступает рабочий. В процессе этого инструктажа рабочего знакомят с технологическим процессом, устройством, назначением и правилами работы на аппаратах, машинах и агрегатах, к обслуживанию которых он допускается, со схемой устройства и обслуживания коммуникаций. При этом внимание рабочего фиксируют на наиболее ответственных и опасных зонах и участках работы. Одновременно рабочему объясняют принцип работы запорной арматуры, приборов контроля и регулирования процессов, а также предохранительных приспособлений.

Инструктаж на рабочем месте включает ознакомление рабочего с правилами подготовки оборудования к пуску, требования-

ми правильного содержания рабочего места, инструмента и инвентаря.

Отдельно проводится инструктаж по правилам обращения с электрооборудованием и оборудованием, работающим под давлением.

В процессе инструктажа рабочий знакомится с действующими инструкциями по технике безопасности на рабочих местах и мерами противопожарной профилактики, а также с правилами остановки производства в случае возникновения аварийной обстановки.

Инструктаж периодически повторяют. При изменении техники или технологии производства проводят новый инструктаж. О проведенном вводном инструктаже, инструктаже на рабочем месте или повторном инструктаже производится соответствующая запись в журнале с обязательной подписью рабочего, прошедшего инструктаж.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ НА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ЗАВОДАХ

Во время работы оборудования, как и при его ремонте, в цехах должны находиться только те рабочие, которые непосредственно заняты выполнением определенных работ. Нахождение посторонних лиц, в том числе работающих в других цехах, не допускается.

Работа с водородом и взрывоопасными газами

При работе с водородом и другими взрывоопасными газами (водяной и природный газы) не должна допускаться утечка газа в рабочем помещении. В случае обнаружения утечки необходимо немедленно принять меры к ее устранению, сообщив об этом мастеру или бригадиру. При значительной утечке газа следует остановить компрессоры, подающие водород.

Для непрерывного контроля за составом воздуха в помещениях, в которых может появиться водород, устанавливают автоматические газоанализаторы, подающие световой и звуковой сигналы, как только в воздухе появляется повышенная концентрация водорода или других газов.

При работе с газом необходимо периодически проверять его состав, не допуская подачи в автоклавы водорода с повышенным содержанием кислорода, во избежание образования взрывоопасной смеси.

Давление водорода в аппаратах и коммуникациях не должно превышать установленного для каждого из них уровня в соответствии с рабочей инструкцией. Точно также не допускается самопроизвольное образование вакуума, так как при этом в аппараты с водородом может засасываться воздух.

В помещениях, в которых может появиться газ, ни в коем случае нельзя производить ремонт, связанный с применением

сварки. Все работы по ремонту должны производиться в соответствии со специальной инструкцией и в присутствии лица, уполномоченного для наблюдения за работой, назначаемого приказом администрации. Во всех цехах, относящихся к взрывоопасным, во время работы не допускается проведение работ с применением открытого огня или искрения.

Для обслуживания аппаратов трубопроводов в цехах, где работа ведется с водородом или другими взрывоопасными газами, применяется специальный, не дающий искры инструмент, рабочая поверхность которого покрыта слоем меди. Это вызвано тем, что при ударе стального или чугунного инструмента о металлическую или бетонную поверхность может образоваться искра. По этой же причине нельзя бросать инструмент или другие металлические детали на пол, их следует осторожно опускать, пользуясь в необходимых случаях подъемными механизмами и приспособлениями, и укладывать детали на деревянные щиты.

Необходимо следить за тем, чтобы трущиеся части машин и оборудования (подшипники, сальники и т. д.) не перегревались (их температура не должна превышать 40—45°C), в необходимых случаях следить за охлаждением трущихся частей проточной водой, своевременно смазывать трущиеся части, применяя смазочные масла установленной для каждого механизма марки.

В цехах и на территории завода не разрешается курить. Для курения отводятся специальные места, имеющие соответствующее противопожарное оборудование.

Продувка аппаратуры и трубопроводов от горючих газов

Перед ремонтом аппаратов и трубопроводов, в которых применяются горючие газы, их необходимо продуть инертными газами: азотом или двуокисью углерода.

На отдельных крупных предприятиях имеются специальные установки, в которых вырабатываются эти газы. В этом случае они собираются в отдельном газгольдере и подводятся к месту потребления по трубам. В большинстве случаев гидрогенизационные заводы используют газы, которые поступают в стальных баллонах или в специальных автоцистернах.

Доставляемые в цех баллоны с инертным газом устанавливаются в вертикальном положении. Во избежание образования статического электричества они должны быть заземлены. Газ выпускают из баллона через редуктор, который регулирует давление выходящего газа.

При отсутствии на заводе инертного газа с разрешения администрации можно пропаривать аппаратуру и трубопроводы острым водяным паром. При этом необходимо учитывать, что водяной пар, попадая в холодный аппарат или трубопровод, быстро конденсируется и объем образующегося конденсата во много раз меньше объема пара. Вследствие этого в аппаратах и трубопро-

водах может образоваться разрежение и в них сквозь неплотности проникнет воздух. Поэтому продувку паром следует производить непрерывно и в достаточном количестве до полного вытеснения горючих газов. После вытеснения газов аппарат должен быть открыт.

Окончание продувки проверяет заводская лаборатория путем проверки пробы газа, взятой из аппаратуры и трубопроводов, на взрывобезопасность. Продувка считается законченной, если в пробе газа, взятой в контрольной точке, содержание водорода не превышает 1%.

Подготовка и пуск оборудования

Перед включением в работу машин, аппаратов, насосов и другого оборудования аппаратчик должен провести наружный осмотр его, а также трубопроводов и арматуры, и убедиться, что все системы после разборки и ремонта собраны правильно в соответствии с имеющимися на рабочих местах схемами, все соединения плотно затянуты, не пропускают жиров, водорода, растворов щелочи, кислоты, пара, воды и других применяемых в производстве жидких и газообразных продуктов. Особенно внимательно следует проверить плотность оборудования и коммуникаций, в которых проходят взрывоопасные газы, агрессивные жидкости и горячие жиры, так как через неплотности могут вытекать газы, жиры или растворы щелочи и других материалов, что создает опасность образования взрывоопасной смеси газов с воздухом, увеличивает потери, ухудшает санитарное состояние цеха и при перекатке горячих материалов может вызвать ожоги.

Перед пуском аппаратов и коммуникаций, работающих под водородом, необходимо проверить концентрацию водорода в циркулирующей смеси. В необходимых случаях следует продуть систему в атмосферу в соответствии с инструкцией на рабочем месте.

Все отводы воды от производственных установок, в которых работа проводится с горючими газами (скрубберы, холодильники, конденсаторы), должны быть оборудованы гидравлическими затворами (гидравлическими бачками), не допускающими проникновения газов через сточные трубы в канализационные сети, а из них в рабочие и бытовые помещения.

Люки на аппаратах и резервуарах, работающих под давлением или разрежением, должны быть плотно затянуты. Для проверки в аппарат или трубопровод подают сжатый воздух и смазывают стыки или швы при помощи кисти мыльной водой. В местах неплотностей мыльная вода образует воздушные пузыри. Эти неплотности должны быть устранены до начала работы.

Затем следует проверить, чтобы все контрольно-измерительные приборы и предохранительные приспособления находились на своих местах, стекла на манометрах и вакуумметрах были целы-

ми, стрелки приборов нормально перемещались, водяные манометры на водородных линиях были заполнены водой до установленной отметки.

После этого следует проверить, хорошо ли закреплены все ограждения движущихся частей оборудования. В случае обнаружения каких-либо неисправностей закрепить их до пуска оборудования в работу, так как неисправные или плохо закрепленные ограждения часто являются причиной травматизма. Снимать ограждения для ремонта оборудования можно только после полной его остановки.

В такой же примерно последовательности осматривают оборудование при приемке смены от предыдущей бригады. Кроме того, рабочий, заступающий на смену, должен ознакомиться с записями в цеховом журнале, сделанными рабочими предыдущей смены, и установить, какие отклонения ими были замечены в ходе технологического процесса и в работе оборудования.

Если линию или отдельно входящие в нее аппараты включают в работу после ревизии или ремонта, то ее промывают горячей водой. Промывную воду прогоняют через аппараты и коммуникации так, чтобы она не попала в контрольно-измерительные приборы, насосы-дозаторы, сепараторы, компрессоры и другие чувствительные механизмы, так как содержащиеся в промывной воде загрязнения (песок, ржавчина, окалина и т. д.) могут осесть в механизмах и нарушить их работу.

Промывную воду спускают через специальные краны, расположенные в самой низкой точке трубопроводов. При отсутствии таких кранов воду спускают, временно разъединяя фланцевые или муфтовые соединения. После промывки краны на трубопроводах устанавливают в положение, обеспечивающее нормальное течение технологического процесса.

Перед пуском оборудования замеряют содержимое аппаратов и резервуаров ручным мерительным инструментом. Замер можно производить только после остановки механических мешалок, а также при выключенных паровых и газовых барботерах.

Перед тем как пустить глухой греющий пар в паровую рубашку или змеевик аппарата, необходимо выпустить накопившийся в них конденсат через конденсатоотводчик, установленный у каждого аппарата. При несоблюдении этого условия возможен гидравлический удар, который приводит к нарушению плотности соединений или даже разрыву труб, рубашки либо змеевика аппаратуры.

По этой же причине, если в одном и том же аппарате поочередно производится нагревание паром и охлаждение водой, то перед очередным включением греющего пара необходимо предварительно полностью спустить оставшуюся в рубашке или змеевике воду.

После проведения подготовительных операций и продувки системы приступают к пуску оборудования. Последовательность включения отдельных аппаратов зависит от действующей на заво-

де технологической схемы и производится в соответствии с инструкцией, имеющейся на рабочем месте.

Порядок включения в работу основных линий непрерывного действия приведен при описании технологии производства.

Пуск цеха в работу после ремонта или более или менее длительной остановки, как правило, проводится в присутствии начальника цеха или мастера.

Остановка оборудования

Остановка оборудования на ремонт. Остановку оборудования производят по распоряжению технического руководства цеха или участка и под его непрерывным надзором.

Разборку, чистку и ремонт аппаратов и механизмов следует осуществлять только после полной их остановки и отключения от действующих коммуникаций установкой заглушек.

Перед вскрытием аппаратов или трубопроводов, в которых находились горючие газы (водород, природный газ, газ-восстановитель и т. д.), аппараты необходимо продуть инертным газом или водяным паром, а в отдельных случаях заполнить водой. Особое внимание должно быть обращено на удаление газа с участков, где могут оставаться «мешки» с газом.

Перед началом ремонтных работ аппараты и трубопроводы после продувки следует тщательно освободить от остатков жира, катализатора и других веществ.

Последовательность выключения отдельных машин и аппаратов в основном зависит от местных условий и должна производиться в соответствии со специальными инструкциями. При остановке автоклавного и компрессорного участков обычно придерживаются следующих общих положений. Сначала выключают водородные компрессоры и заливают водой бачок на линии, по которой водород поступает из газгольдера к компрессорам. Таким образом, останавливаемые цеха полностью изолируются от газгольдера с газом. Затем сливают погоны и воду из очистной и циркуляционной систем для водорода и открывают продувочный вентиль в атмосферу.

Аварийная (непредвиденная) остановка. Оборудование газового, автоклавного, компрессорного и остальных участков и цехов, работающих с водородом и другими взрывоопасными газами, должно быть остановлено при обнаружении следующих неисправностей: пропуск газа в помещение через неплотности соединений или трещины в оборудовании или на трубопроводах, нагревание трущихся частей, ненормальная работа электродвигателей и пусковых устройств, появление стука или постороннего шума в движущихся частях и т. д.

Не разрешается работа при неисправных контрольно-измерительных приборах.

Аппарат, работающий под давлением, следует немедленно остановить, если давление в нем выше допустимого, неисправны

манометр или предохранительный клапан, вырвало прокладку на соединительных фланцах, на корпусе аппарата появились трещины или выпучины.

Непредвиденное выключение оборудования, например при внезапном отключении электроэнергии, отсутствии водорода в газгольдере (колокол находится в нижнем крайнем положении) и т. д., производится в следующем порядке: выключают все электродвигатели, закрывают вентили на линии, подающей водород в барботеры автоклавов, открывают обводный вентиль на водородной линии так, чтобы водород поступал в коммуникации, минуя компрессоры, под давлением колокола газгольдера. Вентиль для продувки водородной линии в атмосферу должен оставаться закрытым с тем, чтобы вся неработающая система заполнилась водородом и в нее не просачивался воздух. Затем закрывают краны на линиях, подающих в автоклавы масло и катализатор, выключают пар высокого давления, поступающий в змеевики автоклавов, и воду, поступающую в холодильники для саломаса. Линии, по которым саломас подается на фильтрование, необходимо продуть паром во избежание застывания его в трубах и образования пробок. Все операции надо выполнять быстро, но без суеты.

ПРОФИЛАКТИКА ТРАВМАТИЗМА НА РАБОЧИХ МЕСТАХ

Работа с горячими жирами. Основные меры при работе с горячими жирами сводятся к защите персонала от ожогов. Для этого поверхность всех аппаратов, резервуаров и трубопроводов, температура которых превышает 40—45°C, должны быть покрыты слоем тепловой изоляции. К чистке аппаратов, резервуаров и фильтр-прессов можно приступать только после их охлаждения до температуры не выше 40°C.

Жиры, содержащие влагу, при работе в аппаратах без перемешивания следует нагревать глухим паром осторожно, так как влага при нагреве жира до температуры 100°C превращается в пар, который вспенивает жир. Объем его увеличивается, он поднимается кверху и может выплеснуться из аппарата. Для предупреждения этого жир, содержащий воду, целесообразно выдержать некоторое время в спокойном состоянии, отстоявшуюся воду спустить через жироловушку в очистную систему канализации, а затем жир нагревать.

Пробу саломаса из автоклавов и других аппаратов, работающих под давлением, во избежание ожогов следует отбирать специальными пробоотборниками. Для взятия пробы необходимо применять металлические (а не стеклянные) стаканчики.

Зачистка аппаратов и резервуаров. К зачистке аппаратов и резервуаров можно приступать после освобождения их от подвижной жидкости насосами, вакуум-приемниками и т. д. Ручная зачистка внутри аппаратов и резервуаров должна производиться при температуре стенок не выше 40°C двумя рабочими в возрасте не менее

20 лет. Рабочий, спускающийся в аппарат или резервуар, должен надеть предохранительный пояс, соединенный прочной веревкой с узлами, выходящей наружу аппарата или резервуара и надежно закрепленной сверху на случай необходимости аварийной эвакуации. Второй рабочий должен находиться неотлучно около зачищаемого аппарата или резервуара, наблюдая через верхний люк за состоянием рабочего, находящегося внутри, и оказывать ему необходимую помощь, в том числе при выходе из аппарата или резервуара.

Для освещения при работе внутри аппаратов и резервуаров можно пользоваться переносной лампой шахтерского типа во взрывобезопасном исполнении напряжением 12В, защищенной металлической сеткой.

Работа с едкими щелочами, минеральными кислотами и алкоголятом натрия. Основная опасность при работе с едкими щелочами и минеральными кислотами — химические ожоги, сопровождающиеся разрушением кожной ткани. Особенно опасно, если эти химикаты в любой концентрации попадут в глаза.

При работе с едкими щелочами рабочий должен одеть хлопчатобумажный комбинезон, резиновые сапоги, фартук, перчатки и защитные очки. При работе с минеральными кислотами вместо хлопчатобумажного комбинезона надевают шерстяной костюм. Спецодежда должна быть хорошо подогнана, чтобы она не мешала работать.

Подачу воды для приготовления и разбавления растворов и откачку подготовленных растворов следует производить осторожно, не расплескивая их.

Разбавление крепкой серной кислоты водой сопровождается выделением большого количества тепла, содержащееся в аппарате быстро нагревается, испаряющаяся при этом вода может вспенить кислоту и выплеснуть ее из аппарата. Поэтому при разбавлении кислоты ее постепенно в рассчитанном количестве вливают в воду, а не наоборот.

Переносить пробки едких щелочей и минеральных кислот можно только в соответствующей таре в специальных ящиках с гнездами и ручкой.

При работе с алкоголями натрия необходимо соблюдать осторожность, так как они по своим свойствам аналогичны едкому натру и при попадании на кожу или слизистую оболочку могут вызвать сильные ожоги.

В случае попадания алкоголята натрия на кожу надо немедленно смыть его струей воды и пораженное место промыть 3%-ным раствором борной или уксусной кислоты.

При попадании алкоголята натрия в глаза следует немедленно промыть их большим количеством воды, затем 3%-ным раствором борной кислоты и пострадавшего немедленно отправить в медпункт для оказания дальнейшей медицинской помощи.

Алкоколят натрия, случайно просыпанный на пол при разгрузке катализатора из барабанов, необходимо аккуратно собрать сов-

ком и щеткой, следя за тем, чтобы он не попал на кожу, растворить в большом количестве воды и слить раствор в канализацию. Небольшие количества алкоголята натрия, попавшие на пол, смывают струей воды в канализацию. Поверхность аппаратуры, на которую попал алкогольта натрия, протирают влажной щеткой или ветошью, которую затем промывают водой.

В случае самовозгорания алкогольта натрия огонь тушат сухим песком или асбестовым полотном. Гасить алкогольта натрия водой запрещается.

Обслуживание коммуникаций. Во избежание травматизма необходимо следить за тем, чтобы все коммуникации были собраны плотно, без перекосов, чтобы через них не просачивались перекачиваемые материалы. Сальники у насосов и арматуры необходимо подтягивать, но это можно делать только после их выключения и отсоединения от трубопроводов.

По окончании перекачки застывающих жидкостей (саломаса, животных жиров) трубопроводы и насос продувают воздухом или паром с целью вытеснения жидкости и предупреждения застывания ее в коммуникациях. Перед тем как включить воздух или пар для продувки необходимо проверить, правильно ли переключены краны, задвижки и вентили и открыт ли кран на выходном патрубке в аппарат или коробку, куда должна поступать вытесняемая из трубопровода жидкость. Аппарат или коробка должны быть снабжены крышкой, предохраняющей от выплескивания жира или попадания в помещение острого пара, и открытой трубой.

Вентиль для продувки следует открывать постепенно, следя за давлением по манометру. Во избежание ожогов нельзя заглядывать в открытую коробку, в которую вытесняется жидкость из трубопровода.

Продувку трубопроводов повторяют перед включением их в работу для очередной перекачки.

Давление водяного пара, применяемого для продувки, не должно превышать предельного давления, на которое рассчитаны аппарата или трубопровод.

Для удаления пробок застывшего саломаса в спускных и продувных краниках следует применять прочистки из медной или латунной проволоки, которые всегда должны находиться под рукой.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБСЛУЖИВАНИИ ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЯ

На гидрогенизационных заводах электрический ток в сетях, питающих технологические установки, как правило, имеет напряжение 380 В, в осветительных сетях — 220 В.

Вредное действие электрического тока на человеческий организм заключается в поражении нервных тканей, что в неблагоприятных условиях может привести к смертельному исходу. Кроме того, электрический ток вызывает местные ожоги.

Степень поражения электрическим током зависит от его напряжения и длительности воздействия: чем выше напряжение, тем больше опасность поражения.

Возможность поражения электрическим током зависит от самочувствия человека. Лица, находящиеся или бывшие в предыдущие 1—2 сут. в нетрезвом состоянии, а также в состоянии переутомления и сильного раздражения, подвержены большей опасности поражения электрическим током, чем трезвые, уравновешенные лица. Повышенная влажность и запыленность воздуха рабочего помещения, тела и рук рабочих также повышают опасность поражения электрическим током.

Защита от поражения электрическим током включает большой комплекс мероприятий, осуществляемых при монтаже и ремонте оборудования. В цехах и участках, относящихся по условиям производства к взрывоопасным, все электрооборудование имеет взрывобезопасное исполнение, а электрические провода укладывают в стальные плотные трубы. Этим предупреждается возможность случайного повреждения проводов, что могло бы вызвать появление искры.

Электрическое напряжение (статическое электричество) может возникнуть в цехе также в результате трения движущихся материалов, газа, пара и других веществ о стенки аппаратов, трубопроводов и транспортных механизмов. Замечено, что статическое электричество образуется при фильтровании саломаса на фильтр-прессах. Поэтому все технологическое и транспортное оборудование — корпуса электродвигателей, электролизеры, светильники, нагревательные приборы и приборы автоматического контроля и регулирования, а также механизмы, аппараты и трубопроводы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть заземлены. Заземление заключается в том, что защищаемый элемент соединяется металлическими шинами с землей. По этим шинам электрический ток отводится в землю и становится безопасным для обслуживающего персонала. Необходимо следить, чтобы заземление не нарушалось во время эксплуатации или ремонта.

Электропусковые устройства должны иметь надписи с указанием, какое оборудование ими включается. Включать рубильники следует только в резиновых перчатках. Прикасаться к электропусковым устройствам влажными и тем более мокрыми руками опасно.

Ремонт электросети, электрооборудования и смену электрических ламп могут производить только электромонтеры после снятия напряжения в сети и вывешивания плаката на пусковых устройствах «Не включать, работают люди». Для ремонта применяют специальный инструмент с изоляцией.

Обслуживающий персонал должен пройти инструктаж по безопасным условиям обслуживания электрооборудования и строго выполнять специальные инструкции, имеющиеся на рабочих местах.

ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

Пожарная безопасность в цехах и на территории гидрогенизационных заводов обеспечивается строжайшим выполнением технологических инструкций, правил пуска и остановки оборудования.

Тушить загоревшиеся жиры водой нельзя. В качестве средств пожаротушения рекомендуется применять водяной пар, инертные газы, химическую пену, содержащуюся в передвижных пеногенераторах, количество и место расположения которых устанавливается местным расписанием, утверждаемым администрацией завода. Рабочий должен изучить правила пользования пеногенератором.

Для тушения строительных конструкций применяют воду из пожарного водопровода, который проходит через все производственные и вспомогательные цехи. На пожарном водопроводе находятся краны с гибкими рукавами и стволами, помещенными в шкафчики. Дверцы шкафчиков пожарных кранов должны легко открываться. Шкафчики должны быть закрыты и опломбированы.

Для ликвидации местных очагов загорания применяют огнетушители и песок. Доступ к противопожарному инвентарю должен быть свободным, чтобы можно было быстро и легко воспользоваться им. Применять этот инвентарь для каких-либо производственных целей не разрешается.

Пропитанные жиром ткани при соприкосновении с воздухом нагреваются в результате быстрого окисления жира кислородом, что может привести к их самовоспламенению. Поэтому фильтровальные салфетки, снятые с фильтр-прессов, надо уложить в металлическую тележку и немедленно удалить из цеха. Масляные тряпки и подметенные с пола древесные опилки следует собирать в металлические ящики, закрытые крышками. Ящики должны освобождаться не реже одного раза в смену. Не рекомендуется хранить в шкафчиках для спецодежды сильно промасленную одежду, ее надо своевременно стирать.

Ремонтные работы в цехах с применением электрической или газовой сварки или открытого огня могут производиться только после письменного разрешения технического руководителя и в присутствии назначенного им ответственного лица.

В цехах, где имеются водород или другие взрывоопасные газы, эти работы могут вестись только после тщательной продувки всего оборудования и коммуникаций и подтверждения лабораторным анализом, что система заполнена воздухом и в ней нет взрывоопасной смеси.

Перед проведением сварочных работ в аппаратах, коробках и резервуарах они должны быть полностью освобождены от жира и тщательно промыты щелочным раствором и водой. Места сварочных работ вблизи оборудования необходимо оградить щитами.

Во всех цехах не разрешается разогревать застывшие в трубопроводах жиры открытым огнем — паяльной лампой, факелом и т. д., а только острым паром.

САНИТАРНОЕ СОСТОЯНИЕ НА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ЗАВОДАХ

Производственные помещения. Потолки и стены в производственных помещениях должны быть оштукатурены и побелены или окрашены масляной краской. Производственные помещения белят и красят не реже 1 раза в год. Если на потолках, стенах, в углах появились грязные пятна, подтеки, копоть, налет жировых веществ и т. д., эти места зачищают и белят или красят по мере необходимости. Панели производственных помещений периодически протирают влажными тряпками, смоченными мыльно-щелочным раствором.

Полы во всех помещениях должны быть изготовлены из водонепроницаемых материалов, легко поддающихся мойке, иметь стоки и трапы и содержаться в хорошем санитарном состоянии. Полы после мытья насухо протирают, так как мокрый пол обычно скользкий и поэтому может явиться причиной падения и травм. Пряжки, траншеи и другие отверстия в полах надежно закрывают плитами. Ступени лестниц подметают влажными швабрами и моют по мере необходимости.

Производственные помещения убирают и дезинфицируют специальным инвентарем, который хранят в отведенных местах.

Вентиляция. Приточно-вытяжная вентиляция в производственных помещениях необходима для поддержания нормального температурно-влажностного режима и удаления газов, которые могут просочиться в рабочую зону.

Во взрывоопасных цехах предпочтительнее устраивать вытяжные фонари, открывающиеся фрамуги и применять другие средства, при которых газы отводятся в атмосферу естественным путем. Механическую вентиляцию в этих цехах устраивают для подачи воздуха взамен удаляемого естественной вытяжкой. Приточно-механическая вентиляция подает в помещение чистый воздух, зимой подогретый до температуры 18—20°C.

Вентиляционные и отопительные установки не должны создавать шум и вибрацию, параметры которых превышают допустимые уровни.

Освещение. Оно должно обеспечивать персоналу хорошую видимость обслуживаемых машин, аппаратов, коммуникаций и участков без излишнего напряжения зрения.

Согласно действующим нормам в производственных помещениях, где постоянно пребывают рабочие, должны быть устроены окна с застекленными рамами для естественного освещения днем. Световые проемы нельзя загромождать оборудованием, продукцией и полуфабрикатами как внутри, так и вне здания.

Стеклянные рамы в производственных помещениях моют по мере загрязнения.

Цеховые кладовые, материальные склады, бойлерные, вентиляционные камеры могут размещаться в помещениях без естественного света.

Во всех производственных, подсобных, вспомогательных, складских помещениях создают искусственное освещение. В производственных помещениях при установке обычных ламп накаливания освещенность должна быть 20-30 лк/м².

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких случаях рабочий не допускается к выполнению самостоятельных функций на рабочем месте?
2. Какие меры безопасности следует соблюдать при работе с водородом и другими взрывоопасными газами?
3. Какие меры безопасности следует соблюдать при работе с горячими жидкостями?
4. Какие меры безопасности следует соблюдать при обслуживании электрооборудования?
5. Какие меры противопожарной безопасности необходимо соблюдать на гидрогенизационном заводе?

ПРИЛОЖЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ

Величина	Единица		
		обозначение	
		русское	международное
Длина	метр	м	m
Масса	килограмм	кг	kg
Время	секунда	с	s
Сила электрического тока	ампер	А	A
Термодинамическая температура	кельвин	К	K
Количество вещества	моль	моль	mol
Сила света	кандела	кд	cd

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ

Плоский угол	радиан	рад	rad
Телесный угол	стерадиан	ср	sr

ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ, ИМЕЮЩИЕ СОБСТВЕННЫЕ НАИМЕНОВАНИЯ

Величина	Единица		Выражение производной единицы	
	наименование	обозначение	через другие единицы СИ	через основные единицы СИ
Частота	герц	Гц	—	с^{-1}
Сила	ньютон	Н	—	$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Давление	паскаль	Па	$\text{Н}/\text{м}^2$	$\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Энергия, работа, количество теплоты	джоуль	Дж	$\text{Н} \cdot \text{м}$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Мощность, поток энергии	ватт	Вт	$\text{Дж}/\text{с}$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$
Количество электричества, электрический заряд	кулон	Кл	$\text{А} \cdot \text{с}$	$\text{с} \cdot \text{А}$
Электрическое напряжение, электрический потенциал	вольт	В	$\text{Вт}/\text{А}$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$
Электрическая емкость	фарад	Ф	$\text{Кл}/\text{В}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$
Электрическое сопротивление	ом	Ом	$\text{В}/\text{А}$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-2}$

Величина	Единица		Выражение производной единицы	
	наименование	обозначение	через другие единицы СИ	через основные единицы СИ
Электрическая проводимость	сименс	См	А/В	$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{А}^2$
Поток магнитной индукции	вебер	Вб	В·с	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$
Магнитная индукция	тесла	Тл	Вб/м ²	$\text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$
Индуктивность	генри	Гн	Вб/А	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-2}$
Световой поток	люмен	лм	—	кд·ср } *
Освещенность	люкс	лк	—	
Активность нуклида	беккерель	Бк	—	с^{-1}
Доза излучения	грой	Гр	—	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$

* В эти два выражения входит, наравне с основными единицами СИ, дополнительная единица — стерадиан.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Беззубов Л. П. Химия жиров.— М.: Пищевая промышленность, 1975.— 280 с.

Журавлев А. М., Гозенпут Л. Д. Оборудование жироперерабатывающих предприятий.— М.: Пищевая промышленность, 1976.— 228 с.

Из опыта эксплуатации сепарационных линий с саморазгружающимися сепараторами [А. А. Шмидт, А. И. Аскнази, Р. С. Махсон и др.].— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1978.— 22 с.

Непрерывная гидрогенизация масел и жиров на стационарном катализаторе в колонных аппаратах. [Н. С. Дорофеева, М. С. Степанов, Л. Н. Казанский, Д. Г. Чукаева].— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1977.— 37 с.

Новые виды маргаринной продукции на основе перезтерифицированных жиров. [А. Г. Сергеев, Р. Л. Перкель, И. В. Михайлова и др.].— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1976.— с. 36.

Письмен Л. П. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности.— М.: Химия, 1978.— 208 с.

Производство стационарного катализатора. [А. А. Шмидт, А. П. Дубровский, Н. П. Раемская, Г. А. Любичкая].— М.: ЦИТИпищепром, 1968.— 58 с.

Сергеев А. Г., Меламуд Н. Л., Перкель Р. Л. Производство пищевых перезтерифицированных жиров для маргаринной продукции.— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1975.— 51 с.

Технология переработки жиров. [Б. Н. Тютюнников, П. В. Науменко, И. М. Товбин, Г. Г. Фаниев].— 4-е изд., перераб. и доп.— М.: Пищевая промышленность, 1970.— 652 с.

Товбин И. М., Фаниев Г. Г. Рафинация жиров.— М.: Пищевая промышленность, 1977.— 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Состав и свойства жиров и масел	7
Жирные кислоты	7
Основные сведения и характеристика	7
Строение и физико-химические свойства	11
Глицерин и его соединения с жирными кислотами	12
Физико-химические показатели жиров	14
Химические превращения жиров	18
Контрольные вопросы	19
Глава 2. Жировое сырье для производства саломаса	20
Растительные масла	20
Животные жиры	22
Дистиллированные жирные кислоты	23
Вещества и примеси, сопутствующие жирам и маслам	24
Требования к качеству жиров	31
Контрольные вопросы	31
Глава 3. Приемка и хранение жиров	32
Приемка и взвешивание цистерн	33
Хранение жиров	34
Перекачка жиров	37
Учет жирового сырья и нормы его убыли	40
Контрольные вопросы	40
Глава 4. Ассортимент и качество саломаса	41
Ассортимент саломаса	41
Нормы качества саломаса	43
Контроль качества сырья и саломаса	49
Контрольные вопросы	56
Глава 5. Щелочная рафинация жиров	56
Основы щелочной рафинации	57
Приготовление рабочих растворов и подготовка воды	60
Принципиальная схема щелочной рафинации	62
Рафинация жиров в аппаратах периодического действия	64
Аппаратурно-технологическая схема щелочной рафинации	64
Технологические операции периодической щелочной рафинации	65
Рафинация жиров на линиях непрерывного действия с сепараторами	68
Аппаратурно-технологическая схема	68
Технологические операции непрерывной щелочной рафинации	72
Контроль процесса щелочной рафинации	91
Нормы отходов и потерь	91
Обработка соапстока	92
Контрольные вопросы	97
Глава 6. Отбеливание и фильтрование жиров	98
Основы адсорбционного отбеливания жиров	98
Отбеливающие порошки	99

Отбеливание жиров в аппаратах периодического действия .	101
Отбеливание жиров в аппаратах непрерывного действия	102
Отбеливание жиров в одноколонном аппарате	102
Отбеливание жиров в аппаратах горизонтального типа	104
Общие сведения о фильтровании жиров	108
Фильтрование на фильтр-прессах	109
Фильтрование на фильтрах с механизированной выгрузкой осадка	112
Фильтрование на горизонтальных дисковых фильтрах	112
Фильтрование на вертикальных пластинчатых фильтрах	114
Нормы отходов и потерь при отбеливании и фильтровании жиров	117
Контроль процесса отбеливания и фильтрования .	117
Извлечение жира из отработавших отбелных глин	117
Комбинированная рафинация высококислотных масел	118
Контрольные вопросы	120
Глава 7. Производство водорода	121
Физико-химические свойства водорода	121
Принцип получения водорода железопаровым методом	123
Получение водорода конверсионным методом	123
Химические основы процесса конверсии .	124
Технологические операции получения водорода конверсионным методом	124
Пуск и остановка трубчатой печи	132
Получение водорода электролизом воды	135
Физико-химические основы процесса электролиза воды	136
Технологические операции получения водорода электролизом воды	137
Контроль и регулирование работы электролизера	143
Пуск и остановка электролизера	144
Утилизация кислорода	146
Хранение и транспортировка водорода	147
Учет водорода	149
Контрольные вопросы	150
Глава 8. Катализаторы гидрогенизации жиров	150
Типы катализаторов и требования к ним	151
Основные материалы для приготовления катализаторов	152
Приготовление катализаторов	154
Принцип приготовления катализатора на основе муравьинокислого никеля	154
Приготовление катализатора на основе карбоната никеля	155
Приготовление катализатора на основе карбонатов никеля и меди	159
Приготовление паспортного (расходного) катализатора	167
Приготовление сплавного стационарного катализатора	174
Приготовление металлокерамического стационарного катализатора	177
Контрольные вопросы	181
Глава 9. Физико-химические основы процесса гидрогенизации жиров	181
Физические стадии процесса гидрогенизации	182
Химические стадии процесса гидрогенизации	184
Активация реагирующих веществ	184
Катализаторные яды	185
Гидрогенизация этиленовой связи	185
Скорость гидрогенизации	186
Селективность процесса гидрогенизации	189
Изомеризация в процессе гидрогенизации .	195
Побочные реакции в процессе гидрогенизации	199
Контрольные вопросы	199
Глава 10. Технология гидрогенизации жиров	200
Гидрогенизация жиров периодическим методом в автоклавах	202
Режим гидрогенизации в автоклавах периодическим методом	205
Осушка водорода	210
Режимы получения специальных видов саломаса	211
Гидрогенизация жиров непрерывным методом в батарее автоклавов . .	213

Режим работы батарей автоклавов	221
Очистка циркуляционного водорода	222
Дозирование катализатора	226
Отделение отработавшего катализатора	227
Пуск и остановка батарей автоклавов	230
Гидрогенизация смесей растительных масел и животных жиров (гидро-перезэтерификация)	235
Гидрогенизация пальмового масла с целью получения саломаса для маргариновой продукции	236
Гидрогенизация высококислотных масел и жирных кислот	237
Гидрогенизация жиров на стационарных катализаторах	240
Гидрогенизация жиров на никель-алюминиевом катализаторе	240
Гидрогенизация жиров на никель-керамическом катализаторе	242
Отходы и потери при гидрогенизации жиров	243
Контрольные вопросы	244
Глава 11. Переэтерификация жиров	245
Физико-химические основы переэтерификации жиров	245
Катализаторы переэтерификации жиров	246
Жиры, используемые для переэтерификации	249
Технологические операции переэтерификации жиров	250
Переэтерификация жиров в аппаратах периодического действия	252
Приготовление масляной суспензии катализатора	254
Дозирование масляной суспензии катализатора	257
Режим работы	257
Переэтерификация жиров в аппаратах непрерывного действия	259
Режим работы	263
Отходы и потери при переэтерификации жиров	266
Контрольные вопросы	266
Глава 12. Очистка жирсодержащих сточных вод	266
Извлечение жира из сточных вод в жироловушках	267
Очистка мылосодержащих сточных вод хлористым кальцием	268
Состав концентрата	269
Расход хлористого кальция	270
Технологические операции обработки воды	270
Режим работы	272
Пуск и остановка линии	274
Контрольные вопросы	275
Глава 13. Охрана труда и техника безопасности	275
Инструктаж по безопасным условиям работы	276
Общие правила техники безопасности на гидрогенизационных заводах	277
Работа с водородом и взрывоопасными газами	277
Продувка аппаратуры и трубопроводов от горючих газов	278
Подготовка и пуск оборудования	279
Остановка оборудования	281
Профилактика травматизма на рабочих местах	282
Техника безопасности при обслуживании электрооборудования	284
Противопожарные мероприятия	286
Санитарное состояние на гидрогенизационных заводах	287
Контрольные вопросы	288
Приложения	289
Список рекомендуемой литературы	292

ИСААК МОЙСЕВИЧ ТОВБИН
НАУМ ЛАЗАРЕВИЧ МЕЛАМУД
АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ СЕРГЕЕВ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ

Редакторы М. С. Рыжова, И. В. Молодцова
Художественный редактор Е. К. Селикова
Технический редактор Н. Н. Зиновьева
Корректор В. Б. Грачева

ИБ № 1207

Сдано в набор 21.11.80 Подписано в печать 22.04.81
Формат 60×90^{1/16}. Бумага кн.-журн. Литературная
гарнитура. Высокая печать. Объем 18,5 печ. л. Усл. печ. л. 18,75
Усл. л. кр. отт. 18,75 Уч.-изд. л. 20,56. Тираж 3000 экз.
Заказ 2058 Цена 65 к.

Издательство «Легкая и пищевая промышленность», 113035.
Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., 12.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.