

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УДК 665.9.

На правах рукописи

**ЗУФАРОВ ОЙБЕК ОКИЛЖАНОВИЧ**

**СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ  
ПРОЗВОДИМЫХ В РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ПУТЕМ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАФИНАЦИИ**

Специальность 5А ..... :

«Технология переработки  
растительных масел и жиров»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание ученой степени магистра

Научный руководитель: д.т.н., проф. ИЛЬЯСОВ А.Т.

Ташкент-2004

## ОГЛАВЛЕНИЕ

		Стр.
	ВВЕДЕНИЕ .....	3
	ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	6
1.1.	Основные задачи и классификация рафинации растительных масел .....	6
1.2.	Различные методы рафинации масел и жиров .....	8
1.3.	Адсорбционная рафинация .....	20
1.4.	Основные виды промышленных адсорбентов .....	29
1.5.	Получение промышленных адсорбентов .....	36
1.6.	Адсорбент полученный из рисовой лузги .....	42
1.7.	ВЫВОДЫ. ....	46
1.8.	Цель и задачи исследования. ....	47
	Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1.	Исходное сырье. Техника эксперимента и методика исследования .....	48
2.2.	Методика проведения лабораторных опытов .....	49
2.2.1.	Определение цветности масел .....	49
2.2.2.	Определение кислотного числа .....	51
2.2.3.	Определении массовой доли влаги и летучих веществ .....	53
2.2.4.	Определении маслосъемкости отбеленных глин .....	54
	ГЛАВА 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ РАФИНАЦИИ МАСЛА И ИЗЫСКАНИЕ НОВОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА ИЗ РИСОВОЙ ЛУЗГИ .....	55
3.1.	Двух стадийное отбеливание .....	55
3.2.	Получение адсорбента из рисовой лузги .....	59
3.3.	Оценка экономической эффективности результатов исследования. ....	66
3.4.	ВЫВОДЫ .....	68
4.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	69
5.	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	70

## ВВЕДЕНИЕ

Масложировая промышленность является одной из основных отраслей пищевой индустрии нашей страны и ориентированна на переработку семян хлопчатника. Хлопчатник – это одна из немногочисленных культур, обладающим огромным ресурсным значением /1/. Хлопчатник имеет ключевое значение для развития экономики Узбекистана не только за счет вырабатываемого волокна, но и продуктов переработки семян. Вырабатываемое рафинированное масло имеет пищевое и техническое назначение. Шрот и шелуху применяют в кормовых рационах.

После достижения независимости Правительство Узбекистана приступило к реализации государственной программы по обеспечению продовольственной самостоятельности. В нашей Республике создан сильный потенциал масложировой промышленности, который по мощности среди стран СНГ занимает лидирующее место.

В масложировой промышленности мощность переработки семян в год составляет 3,6 млн. тонн. Однако, на определенном этапе, маслодобывающая промышленность была задействована по мощности функционирующих предприятий на 55...60 %. В 2001 году переработана 1237,7 тыс. т. Поэтому на высоком государственном уровне приняты и решаются важные задачи по увеличению урожайности хлопчатника, уменьшения потерь при переработке хлопкового масла, а также изыскание новых ресурсов масличных семян.

В связи с независимостью нашей республики, мы входим в мировой рынок, открыв дороги для свободной торговли продукциями масложировых и других предприятий. Для этого:

- рафинированное хлопковое масло реализуется в бутылках ПЭТ
- организовано производства отбеливающей глины в Узбекистане;
- увеличен экспорт хлопкового шрота, что положительно отобразилось в поступлении валютных средств в Узбекистан;

- задействованы и устанавливают новое дезодорационное оборудование, что значительно снизило импорт растительного масла.

На сегодняшний день Ассоциация «Масложиртабакпром» преобразуется в «УзПищепром». Значительно сократятся численность управленческого персонала, сократится количество ведомств выполняющих одни и те же функции. А это положительно отразится на коммуникабельности «УзПищепрома», агроперерабатывающего комплекса в целом.

**Актуальность темы.** Если учитывать техническое состояние масложировых предприятий и недостаточную степень их реального научного обеспечения, то проблемными задачами достижения конкурентоспособности применяемой в промышленности технологий и получаемой продукции являются: снижение потерь, расширение ассортимента и улучшения качества рафинированных масел, выпуск конкурентоспособной продукции. Решение этих актуальных задач посвящено диссертационное исследование.

**Цель работы.** Повышение эффективности рафинации растительных масел за счет комплексного решения проблемных задач снижения потерь рафинированных масел, и улучшения их качества.

В соответствии с этим сформулированы и решены следующие **основные задачи:**

- усовершенствовать технологию адсорбционной рафинации растительных масел;
- получить высоко активированный уголь из отхода рисоперерабатывающих предприятий.

**Научная новизна работы.** Разработана усовершенствованная технология адсорбционной рафинации растительных масел, позволяющая снизить количество потерь и повысить качество продукции.

Разработана технология получения активного адсорбента из рисовой лузги.

**Практическая ценность работы.** Разработанный способ двух стадийной отбели растительных масел интенсифицирует процесс адсорбции и приводит к снижению цветного числа масел на 20...60 % по сравнению с одноступенчатой отбели.

Адсорбент, полученный из рисовой лузги, при применении в количестве 1 % от массы масла снижает цветность масла на 30...40 %.

Реализация результатов исследований. Результаты исследования могут быть использованы при разработке типовых технологических регламентов на процессы рафинации растительных масел и производства адсорбента.

**Апробация работы.** Основные результаты доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- ТошКТИ «Талабаларнинг илмий назарий ва техникавий анжумани. – Тошкент. – 2003 - 2004.
- ТошДАУ «Республика магистратура талабаларининг қишлоқ хўжалиги йўналишидаги биринчи илмий конференцияси». – Тошкент. – 2003.

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в трех статьях Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 75 страницах компьютерного текста, включает 8 таблиц, 9 рисунков. Список литературы включает 70 источника на русском и иностранных языках.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

### 1.1. Основные задачи и классификация рафинации растительных масел

Рафинация объединяет ряд важнейших технологических процессов обработки масел с целью удаления из них примесей и тех сопутствующих веществ, которые снижают качество и технологические свойства. Рафинация позволяет повысить качественные показатели масла, в результате чего становится возможным, перевести некоторые из них из разряда технических и даже токсичных в разряд пищевых. Нерафинированное хлопковое масло (токсичное из-за присутствия госсипола и его производных) настолько улучшается по качественным показателям после рафинации, что становится одним из лучших в ассортименте пищевых салатных масел.

Рафинация представляет собой сложный комплекс различных физических и химических процессов, применение которых позволяет избирательно воздействовать на сопутствующие вещества, ослаблять их связи с триглицеридами и выводить из масла. Характер и последовательность этих процессов определяются, с одной стороны, природой масел и их качеством, с другой - требуемой глубиной очистки. В связи с этим большое внимание уделяется выбору таких условий проведения отдельных этапов рафинации, при которых триглицеридная часть жиров максимально предохраняется от неблагоприятного воздействия влаги, кислорода воздуха, тепла и химических агентов. Рафинация должна обеспечить полное удаление ядохимикатов из масел.

К рафинированным маслам в зависимости от целевого назначения предъявляется ряд основных требований. Масла и жиры, идущие непосредственно на пищевые цели, должны рафинироваться по полному циклу, который охватывает следующие процессы: выведение фосфорсодержащих и воскоподобных веществ, удаление свободных жирных кислот, красящих и одорирующих веществ /2/.

Различное качество масел и жиров, поступающих на рафинацию, а также разнообразные требования, предъявляемые к рафинированным жирам и маслам, указывает на то, что в каждом отдельном случае необходимо применять разные методы рафинации или же различные их сочетания. Определяющим фактором является способность применяемых реагентов или методов избирательно воздействовать на отдельные сопутствующие вещества, разрушая или ослабляя их связи между собой и триглицеридами. В результате нарушается равновесие в коллоидной системе триглицериды-сопутствующие вещества, понижается их растворимость в маслах, что позволяет выделить их в виде отдельной фазы. Например, фосфатиды выделяют при обработке масел водой или водными растворами электролитов.

Свободные жирные кислоты могут быть удалены в виде солей мыл при взаимодействии со щелочью. Красящие вещества извлекают адсорбционной рафинацией – отбелкой, одорирующие вещества и ядохимикаты – дезодорацией. Однако воздействие этих процессов не является полностью избирательным. Для правильного построения технологических схем рафинации и достижения при этом максимального эффекта, установления оптимальных параметров технологических процессов имеет значение классификация отдельных методов рафинации.

К процессам, используемым при рафинации масел и жиров, относят следующие: гидромеханические, скорость которых определяется законами гидродинамики. К этим процессам относятся разделение жидких неоднородных сред в гравитационном поле, либо в поле центробежных сил, а также под действием разности давлений придвижение через пористый слой; физико-химические, которые протекают со скоростью, определяемой химической кинетикой и условиями массопереноса реагирующих веществ, а также физическим воздействием на систему. Сюда относятся нейтрализация, вымораживание, гидратация, промывка и сушка, массообменные, связанные с переносом одного или нескольких компонентов

исходной смеси из одной фазы в другую. К этой группе относятся адсорбция, экстракция из растворов, дистилляция и другие. Такое деление в известной мере условно, но дает представление о сущности протекающих процессов и области применения методов рафинации. Использование каждого из перечисленных методов без учета их взаимосвязи может привести к неправильному построению всего процесса в целом.

## **1.2. Различные методы рафинации масел и жиров**

Гидратация осуществляется с целью извлечения фосфатидов из масел. Она представляет собой первый этап комплексного процесса рафинации, определяющий не только качество рафинированного масла, но и эффективность последующих стадий его переработки. Фосфатиды не в масле и даже при его кратковременном хранении частично выделяются, образуя осадок. На тех стадиях рафинации, где используется вода или водные растворы, они стабилизируют эмульсии, в результате чего возникают трудности при разделении фаз.

При отбелке некоторые фосфатиды сорбируются поверхностью сорбента, что приводит к увеличению его расхода. Все это приводит к необходимости извлекать фосфатиды из нерафинированного масла перед его дальнейшей промышленной переработкой. Также путем вымораживания отделяют воскоподобные вещества. Которые отрицательно влияют на качество продукции.

Меченков Г.П. запатентовал /3/ способ очистки растительных масел от восков и фосфатидов, основанный на добавлении в нагретое до 70...100° С растительное масло триглицерида с точкой плавления 50...70° С в количестве 0,1...0,5 % .

Пример: в аппарате с мешалкой и теплообменником нагревают гидратированное, нейтрализованного и дезодарированного подсолнечного масла, добавляют сильно гидрированное подсолнечное масло с температурой

плавления  $70^{\circ}\text{C}$ , перемешивают 2...3 часа при 40...60 оборотов в минуту охлаждают до  $25...30^{\circ}\text{C}$  затем за 24...60 мин. при 10...15 об/мин охлаждают до  $12^{\circ}\text{C}$  выдерживают 1 час фильтруют под давлением от  $0,1\text{ кг/см}^2$  до  $2\text{ кг/см}^2$  за 2,5...3 часа. Первую порцию фильтрата (100...200 мл) возвращают на повторное фильтрование. Фильтрованное растительное масло содержит 0,005 % воска, фосфатиды отсутствуют. Полученное таким образом масло не мутнеет 30 дней при  $15...20^{\circ}\text{C}$ .

Хлеин Ж. и др. провели предварительную обработку масла для удаления фосфолипидов разными кислотами (фосфорной, соляной, винной и лимонной кислотами) с изменением количества и концентрации кислоты и режима обработки. Далее масло очищали, отгоняя от него жирные кислоты и летучие примеси (3,5 часа при  $240^{\circ}\text{C}$  и 35 мм рт. ст.) Эта обработка позволяет достичь результатов сходных с таковыми при химической обработки масла /4/.

С целью улучшения очистки триглицеридных масел от примесей, масло смешивают с гидратирующимися фосфатидами, которые затем вместе с примесями отделяются от масла в любом процессе рафинации. Гидратирующиеся фосфатиды добавляют в количестве 0,01...5 % от веса очищаемого масла. В качестве гидратирующихся фосфатидов используют фосфатиды, которые могут применяться в модифицированном виде. Для достижения большей эффективности отделение примеси к смеси масла и гидратирующихся фосфатидов добавляют органическую кислоту (или ее ангидрид) имеющую рН в 1 М водном растворе 0,5 при температуре  $<40^{\circ}\text{C}$ . После чего отделяют водную фазу, содержащую осадок. В качестве органической кислоты используют пищевую кислоту, например лимонную, уксусную. Добавление кислоты к маслу проводят при температуре  $60...90^{\circ}\text{C}$  в форме 5 % - ного водного раствора.

Пример: неочищенное пальмовое масло, содержащее железо в количестве 741 мг. Масло при температуре  $30^{\circ}\text{C}$  смешивают с 1 % лецитина

добавляют 0,1% раствора лимонной кислоты, охлаждают до температур 4° С, добавляют 5 % воды перемешивают смесь в течении двух часов и центрифугируют. Содержание железа в очищенном масле составило 0,45 мг /5/ .

Арутюнян Н.С. и другие провели гидратацию растительного масла путем обработки его раствором электролита, содержащим NaCl, и отделения фосфатидной эмульсии отличающиеся тем, что с целью повышения качества масла фосфатидов за счет более полного выведения последних из масла, а также увеличения стойкости масла и фосфатидов к окислению, раствор электролита дополнительно содержащей лимонную кислоту и однозамещенный цитрат натрия. Обработка раствором электролита ведут при 20...30° С.

Пример: нерафинированное прессовое масло в лабораторных условиях гидратируют при 80° С и интенсивно перемешивают 0,1 кг многокомпонентного электролита состоящего из лимонной кислоты: однозамещенного цитрата натрия, NaCl и воды в соотношении 3,5:1:1,75:500. Полученную смесь разделяют, остаточное содержание фосфатидов в масле в пять раз меньше чем при обработке по известному способу /6/.

Предложен способ гидратации растительных масел путем смешивания масла с гидратирующими средствами с целью более полного удаления фосфатидов. В качестве гидратирующего средства используют водно фосфатидную эмульсию, соотношение воды и фосфатидов (100:1)-(1000:1). Водно фосфатидную эмульсию вводят в количестве 1...6 % /7/.

Аскинази А.И. предложил способ очистки растительных масел из трудногидратируемых фосфатидов путем обработки фосфорсодержащим кислотным реагентом при 50...90° С и последующей нейтрализацией отличающейся тем что с целью повышения степени очистки, снижения расхода реагента и упрощения процессов используют фосфорсодержащий кислотный реагент, содержащий 40...80 % силикофосфорного комплекса и 20...60 %

фосфорной кислоты который вводят в количестве 0,01...0,02 % от массы жира.

Пример: Подсолнечное масло после гидратации дополнительной сушки содержащие 8,8...10,3 % фосфора, 0,21 % влаги и кислотное число 2,56 мг КОН при 50° С перемешивают интенсивно с фосфорсодержащим кислотным реагентом полученные термохимической обработкой кремнегеля с размером частиц 0,1...0,2 мм, массовой долей фосфорной кислоты 20 % и силикофосфатного комплекса 80 %. Перемешивание продолжают 5 мин и далее не отделяя осадок и мыло показывает отсутствие фосфора с кислотным числом 0,16 мг КОН. Расход щелочи на очистку 1 кг масла составляет 2,3 г. Также масло после сушки и очистки от фосфатидов обрабатывают 0,5 % фосфорной кислотой в вакууме с последующей нейтрализацией. Полученное масло содержит  $1,6 \cdot 10^{-3}$  % фосфора и кислотное число 0,15 мг КОН. Расход щелочи на очистку 1 кг масла составляет 7,2 г /8/.

Предложен способ очистки растительных масел, включающий обработку кислотой, отличающийся тем, что в качестве кислоты используют малеиновую кислоту в растворе концентрацией 4...6 % в количестве 2...4 % причем берут ее в смеси с бензихиноном в количестве 0,01...0,03 % от массы масла. Очистка масел по предлагаемому способу позволяет обеспечить более полное выделение из масла фосфорсодержащих веществ и жиров не жирового характера /9/.

Изучен процесс рафинации подсолнечного масла, полученного прессованием, путем обработки водой ( 40° С, 2,5 % воды 5...55 мин.) и кислотами ( 2,5 %  $H_3PO_4$ , 10 % лимонная кислота, смесь фосфорной с лимонной кислот 50\50 70° С 5...35 мин.) с последующем центрифугированием. При обработке водой >98 % фосфотидилхолина удаляются в течении 5 мин. Наиболее труднее удаляется: фосфатидилэтанолламин. Поэтому авторы рекомендуют использовать этот состав для определения его содержания при контроле процесса рафинирования. Оптимальное время обработки водой составляет 35 мин. При

обработке кислотами оптимальное время составляет: для удаления фосфотидилхолина 5 мин, для удаления негидратируемых фосфолипидов при обработке  $\text{H}_3\text{PO}_4$  35 мин при обработке лимонной кислотой 35 мин /10/.

Растительные масла всегда содержат некоторое количество свободных жирных кислот, которое зависит от качества исходного масличного сырья. Незрелость семян, их высокая дефектность и другие факторы являются причинами получения высоко кислотных масел. Для масел, используемых непосредственно в пищу, либо идущих на промышленную переработку для производства пищевых продуктов, кислотное число ограничивают величиной 0,3...0,5 мг КОН. В промышленности используют следующие способы: Нейтрализация свободных жирных кислот щелочью – щелочная нейтрализация.

Удаление свободных жирных кислот при высокой температуре под вакуумом - дистилляционная рафинация. Извлечение свободных жирных кислот из масел при помощи селективных растворителей- экстракционная рафинация. В промышленности используются различные методы, для снижения кислотного числа и повышения выхода продукции.

Разработан новый способ обработки сырых растительных масел и жиров с целью фракционирования и рафинирования путем обработки сверхкритическим газом. При этом из масла или жиров извлекаются триглицериды, свободные жирные кислоты, вещества придающие вкус и запах, а в газовой среде остаются слизи и загрязнения.

Пример: на установке обрабатывают сырое рапсовое масло в токе пропана, поступающего при давлении 150 бар и температуре 130° С. Из введенного масла экстрагируется 80,6 % масла вместе со свободными жирными кислотами и веществами придающих вкус и запах. Затем масла фракционируют. Сепарирование экстракта из сверхкритической газовой фазы проводят при давлении 7,4 бар и температуре 40° С. Выделенное масло имеет золтисто-желтую окраску, в отличие от желто-коричневой. У сырого масла к.ч.6,6 мг КОН. В газовой фазе остается 19,4 % веществ содержащих

нейтральное масло, слизистые вещества и загрязнения. Способ пригоден для обработки всех видов масел также технических растительных масел. В качестве газа используют неопасные для здоровья  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  /11/.

Новый способ рафинирования растительных масел и жиров состоит в смешении их со щелочным раствором, добавлении кислого раствора, отделении нерастворимых веществ и при необходимости перегонка с паром.

Пример, При перемешивании и температуре  $35^\circ\text{C}$  к одному кг сырого сафлорого масла с к.ч. 1,08 мг КОН добавляют 0,025 %, 85 % - ной фосфорной кислоты. Перемешивают два часа с 250 об/мин добавляют к полеченной смеси раствор NaOH в количестве необходимом для гидролиза образовавшихся мыл, перемешивают еще 2 часа, нагревают до  $70^\circ\text{C}$ , отделяют нерастворимый остаток и очищают масло дегидратацией. Получают 995 г рафинированного масла с выходом 99,5 % , к.ч.1,12 мг КОН /12/.

Фостер Харпер изучил физические методы рафинации. В основе физических методов очистки масел лежит перегонка содержащихся в них жирных кислот с водным паром при пониженном давлении с одновременном дезодорированием масла. Физические методы имеют преимущество по сравнению с классическими, предусматривающие нейтрализацию жирных кислот каустической содой. Не без эффективной предварительной обработки физические методы не позволяют получить масла с такими же характеристиками как при очистке классическим методом. Для выбора типа предварительной обработки и схемы очистки пользуются следующими правилами. Масло, содержащее менее 0,5 % негидратирующих фосфатидов очищают физическим методом. Если количество фосфатидов превышает указанное значение, то масло необходимо очищать традиционным методом /13/.

Исследована промывка нейтрализованного масла с использованием щелочи в качестве гидротопного вещества. Одна из преимуществ промывки водным раствором щелочи является снижение кислотного числа

рафинируемого масла. На стадии первой промывки нейтрализованного масла с применением сепараторов для разделения фаз целесообразно в воду добавлять концентрированную щелочь путем ее непрерывного дозирования до получения раствора концентрацией 0,05 %. При промывке нейтрализованного масла в мыльно-щелочной среде имеется возможность сократить количество промывных вод за счет повышения в них концентрации мыла и уменьшить потери пищевого масла /14/.

Ложенин предложил способ снижения потерь нейтрального жира путем предотвращения его омыления в процессе нейтрализации. Для приготовления водного раствора щелочи используют активированную путем электролиза воду с  $pH > 7$ . В качестве раствора с кислотными при промывки жиров и масел используют активированную воду с  $pH > 7$ . При этом жиры и масла предварительно промывают активированной водой с  $pH > 7$ . При обработке масел содержащих  $> 0,1$  % фосфатидов, масло обрабатывают активированной водой  $pH > 7$ .

Пример 1000 г. подсолнечного масла с кислотным числом 5 мг КОН и содержанием  $> 0,1$  % фосфатидов, при температуре  $85^{\circ} C$  промывают активированной водой с  $pH > 7$  в количестве 4 % от массы масла и сепарируют масло нейтрализованное раствором каустической соды с концентрацией 130 г/л в требуемом количестве без избытка и сепарируют. Полученное масло с кислотным числом 0,2 мг КОН промывают активированной водой с  $pH > 7$  и сушат. Отходы в соапсток меньше чем при обычной нейтрализации /15/.

Нэшем А.М. изучила эффективность рафинирования соевого масла, полученного масла из свежих и недоброкачественных бобов при помощи различных ПАВ в присутствии лимонной кислоты и в отсутствии ее. К 30 г. масла при  $60^{\circ} C$  добавляют 2 % ный водный раствор ПАВ содержащий 0,1 % или 40 мг раствора лимонной кислоты и перемешивали 15 мин. После отстаивания в течение 1 час суспензию отфуговывали при 20 мин. и анализировали масло на содержание фосфатидов. В случае масла из свежих бобов эффективность рафинации с помощью лимонной кислоты повышается

при добавлении ПАВ: алкилоксазалинов, полимерных сульфонов, алкилсульфатов и лецитина. При рафинации масла из незначительно испорченных бобов эффективность ниже, наименьшее содержание фосфатидов отмечено в случае использования алкилсульфатов. При рафинации масла из сильно испорченных бобов отмечается высокое содержание негидратируемых фосфатидов, сырого лецитина, неэффективен в случае рафинации масла из бобов, подвергавшихся длительному хранению и испорченных /16/.

Арутюнян Н.С. и Назарян Р.В. предложили способ нейтрализации масел в зоне воздействия вихревого электромагнитного поля напряженного  $40000 \dots 24000 \text{ A}^\circ$  с частотой вращения поля  $8 \dots 50 \text{ 1/с}$ . Пример: Гидратированное соевое масло с кислотным числом  $2,85 \text{ мг КОН}$  нейтрализуют водным раствором щелочи при  $85^\circ \text{ C}$  непосредственно в зоне воздействия вихревого электромагнитного поля  $40000 \text{ а/м}$  с частотой вращения  $8 \text{ 1/с}$ , а затем центрифугируют при  $3000 \text{ об/мин}$  в течении пяти мин. Осуществления процесса нейтрализации по предлагаемой технологии позволяет получить большой выход нейтрализованного масла /17/.

Овчаренко В.Е. отметил, что использовании тринатрийфосфата в качестве дополнительного реагента повышает эффективность способа щелочной нейтрализации масел. По предлагаемому способу промывки нейтрализованное масло пропускают через слой промывного раствора, содержащего щелочь и среднюю соль щелочного металла минеральной кислоты, а концентрацию мыла в растворе поддерживают в пределах  $8 \dots 10 \%$ . В способе удаления мыла из нейтрализованного масла путем разложения мыла в масле, в качестве реагента используют ортофосфорную кислоту или дигидрофосфат натрия. Необходимое количество реагента определяют из расчета образованных моногидроортофосфата натрия. Один из способов включает частичное разложение мыла в нейтрализованном масле разбавленным раствором ортофосфорной кислоты /18/.

Дементий В.П. и Гладкая Р.Ф. изучили способ очистки масел и жиров включающий нейтрализацию щелочным веществом, отличающийся тем что с целью полного удаления и упрощения процесса нейтрализацию ведут при температуре масла 20...45° С в качестве щелочного вещества используют щелочную целлюлозу в количестве 0,25...3 % от массы масла, при этом перед нейтрализацией масло увлажняют 1...1,1 % - ным водным раствором NaCl концентрацией 3,5...5% /19/.

Разработан метод рафинации растительных масел, включающий гидратацию водой, обработку гидратационного масла реагентом на носителе, нейтрализацию, промывку и сушку, отличающийся тем, что с целью интенсификации процесса нейтрализации повышения качества масла за счет выведения фосфолипидов и снижения потерь масла в качестве реагента применяют мыло в количестве 0,5...5 % к массе масла, соотношение реагента и носителя составляет 1:100...1:1, а после обработки реагента носитель отделяют. Пример: нерафинированное пресловое масло с кислотным числом 3,15 мг КОН, цветностью 12 мг I<sub>2</sub> содержанием фосфолипидов 0,58 % в лабораторных условиях гидратируют. Гидратированное масло обрабатывают при 50° С с мылом на носителе в количестве 1 % к массе масла. Соотношение реагента (мыла) и носителя 2:100. Осадок отделяют, масло нейтрализуют, промывают и сушат. В качестве носителя можно применять чешскую отбелную землю, кизельгур /20/.

Установлено, что для успешной работы непрерывной эмульсионной рафинации труднорафинируемого хлопкового масла, улучшения качества масла сокращения отходов и потерь и расхода щелочи следует увеличить время хемосорбционного взаимодействия сопутствующих маслу веществ с поверхностью мыл /21/.

Арутюнян Н.С. и Шведов И.В. предложили очищать масла хлопковое путем обработки исходного масла водным раствором щелочи при температуре 26...30° С и 0,3...0,5 %-ном избытке щелочи по отношению к

массе масла с последующей промывкой и сушкой, отличающей тем, что с целью повышения выхода целевого продукта процесс очистки ведут при концентрации щелочи 200...250 г/л с последующей обработкой полученного масла 10...20 % ным раствором хлорида металла, выбранного из группы: Са и АL, при температуре 50...55° С в количестве 0,1...0,2 %.

Пример 1 кг экстракционного хлопкового масла с кислотным числом 7 мг КОН, цветностью 60 кр.ед. при 35 желтых в слое масла толщиной 1 см, содержащем 0,58 % связанного госсипола и 1,82 % фосфатидов, нейтрализуют раствором щелочи концентрации 200 г/л взятой с избытком 0,5 % от массы масла. Нейтрализацию проводят в реакторе с мешалкой при частоте вращения ротора 20 1/с и температуре 26° С. Затем в нейтрализованное масло вводят 20 %- ный раствор СаСl<sub>2</sub> в количестве 0,2 % от массы масла. После перемешивания при 55° С в течение 10 мин. образовавшийся осадок отделяют центрифугированием, а масло промывают, сушат. Для определения эффективности проводится также рафинация масла по эмульсионному способу. Масло нейтрализуют раствором щелочи концентрацией 300 г/л, взятой с избытком 1 % от массы масла.

Изучены качественные показатели рафинированных масел. Установлено что в рафинированных по предлагаемому способу маслах содержится в 2,5 раза меньше фосфатидов в 5 раз меньше связанного госсипола чем в масле, рафинированному по известному способу на 2 кр.ед меньше, а выход на 4 % больше, чем рафинированного эмульсионным способом /22/.

С целью уменьшения потерь масла с соапстоком и снижения загрязняемости масел пестицидами нерафинированное масло подвергают щелочной нейтрализации с использованием щелочи. В качестве щелочного вещества использовали раствор NaOH в смеси воды с алифатическим спиртом (пропанол, бутанол, пентанол) с длинной цепи С<sub>2</sub>-С<sub>5</sub> приготовленный в соотношении 15...50 % спирта по объему. Процесс нейтрализации хлопкового масла проводят при интенсивном перемешивании

охлажденного до 20...25° С масла с нейтрализующими веществами в нейтрализаторах. Температуру повышают до 50...55° С, соапсток отделяется путем отстаивания масла, промывают водой, а из соапстока удаляют растворитель способами, принятыми для удаления из соапстоков бензина /23/.

Артиков А.А. и Насиров Х.Э изучили влияние процесса дезодорации на содержание в растительных маслах 3,4-бензпирена, представителя семи полициклических ароматических углеводородов. Установлено, что по мере повышения температуры содержание 3,4-бензпирена в масле резко сокращается. При дезодорации масла с температурой 210...230° С и при остаточном давлении 3...6 мм рт. ст. обеспечивается полное выведение его из масла. Исследовано действие пестицидов, госсипола и его примесей, свободных жирных кислот. Установлено что вредные примеси хлопкового масла могут быть удалены в процессе дезодорации при термической обработке масла при температуре до 260° С /24/.

Подогретое масло смешивают с водным раствором лимонной кислоты или другими кислотами и затем раствором флокулянта, отстаивают, сепарируют и затем высушивают. Часть масла смешивают с отбелочной глиной, объединяют с остальными маслом, перемешивают в вакууме, фильтруют, охлаждают. Охлажденное масло еще раз фильтруют и направляют в дезодоратор-дистиллятор. Отмечено что рафинированное масло проявляет такую же или лучшую стабильность при хранении, чем полученным другим способом. Отмечено следующие преимущество физической рафинации: более высокий выход масла, лучшее качество полученных жирных кислот, отсутствие сточных вод /25/.

Бутина Е.А. предложила способ рафинации трудно рафинируемых растительных масел, включающий нейтрализацию гидратированного масла растворами смеси щелочного реагента, деление полученной смеси на нейтрализованное масло и соапсток, промывку нейтрализованного масла. Нейтрализацию и отбелку проводят одновременно путем обработки

гидратированного масла при 55...65° С с водными растворами силиката натрия концентрацией 200...250 г/л в количестве необходимом для нейтрализации жирных кислот с 5...10 % ным избытком.

При этом смесь нейтрализованного масла и соапстока обрабатывают в зоне воздействия переменного вращающегося электромагнитного поля с магнитной индукцией 0,2...0,4 Тл при 55...65° С, а разделение смеси на нейтрализованное масло и соапсток проводят в тонком слое 20...25 мм при скорости потока 4...6 м/с. Данное изобретение позволяет повысить качество рафинированного масла и увеличить его выход /26/ .

Разработан способ рафинирования подсолнечного масла с помощью пребулькования пузырьков азота через масло, находящееся в неглубоком резервуаре. Для опыта было использовано масло, из которого были удалены воски, обесцвеченное и отфильтрованное. Показано что пропускание азота через масло под давлением 3 мега бар при температурах 103...150° С позволяет снизить концентрацию пероксидов, не найдено заметных улучшений жирно-кислотного состава и цвета масла /27/.

Также проделаны много научных работ по получения масел и жиров без мыльного запаха и вкуса. С указанной целью к маслам и жирам содержащим низкие алифатические кислоты добавляют 0,01...1 % вязкого вещества получаемого экстракцией кубового остатка темного масла из рисовых отрубей или экстракцией остатка от щелочной обработки этого масла нейтрализацией или одноатомным низким спиртом с последующей подкислением экстракта и выделением целевого вязкого вещества /28/.

Семенов Д.У. изучил возможность использования кислых минеральных реагентов для удаления мыла из нейтрализованного масла и жира. Установлено, что в качестве реагента целесообразно применять ортофосфорную кислоту или дигидрофосфат натрия.

Установлено, что нейтрализованное масло кислотное число, которых после разложения мыла не будет превышать предела, рафинационное масло

можно однократно промывать водным раствором ортофосфорной кислоты на сепарационной установке /29/.

Овчаренко В.Е. предложен способ разложения мыла ортофосфорной кислотой в сочетании одновременной промывкой водой, который исключает трудоемкую операцию при щелочной нейтрализации масел, их фильтрацию. Однократная обработка нейтрализованного масла разбавленным раствором ортофосфорной кислоты позволяет получить рафинационное масло пригодное для непосредственного употребления в пищу. Показано, что масло, нейтрализованное с водно-солевой подкладкой можно обрабатывать водным раствором дигидрофосфата периодическим способом после однократной промывки водой /30/.

### **1.3. Адсорбционная рафинация**

Природные масла и жиры всегда содержат пигменты, окрашивающие их в специфический цвет. Так, присутствующие в масле каротиноиды сообщают окраску от желтого (ксантофиллы) до красного (каротины, особенно В-каротин) цвета, зеленую окраску придают маслам хлорофиллы, темно-коричневую или черную в хлопковом масле производные госсипола. Так как рафинированные масла и саломасы, приготовленные на их основе, должны быть светлыми, возникает необходимость дополнительной их обработки для снижения цветности.

Для удаления из масел окрашивающих соединений в технологии рафинации используют метод адсорбционной очистки. Природа и строение окрашивающих в жирах различны, однако они все обладают определенной степенью полярности, поэтому для адсорбционной очистки обычно применяют полярные адсорбенты, обладающие достаточной избирательностью и активностью. Для этой цели используют специально активированные отбеливающие глины и активированные угли. Эффективность процесса отбеливания определяется цветностью жиров,

количеством используемого сорбента, нормой отходов и потерь и выходом отбеленного масла /2/.

До начала 70-х годов основной целью рафинирования пищевого масла отбельными глинами считали удаление красящих веществ. В настоящее время перед этим процессом ставят такие задачи как выведение остатков фосфатидов, свободных жирных кислот, продуктов окисления, пигментов а также тяжелых металлов /31/.

Изучена отбеливающая способность и другие показатели намечаемых к производству активированных глин применительно к хлопковым маслам. Установлена высокая активность активированного Саригохского бентонита относительно пигментов группы хлорофилла. Выявлено высокая отбеливающая способность активированных саригохских глин марок ИАГ и ИАГ-6 /32/.

Гаффуров. Р.Г. и Курбанбаева Т. исследовали минералогический и химический состав глин месторождения Дурман Каракульского района Бухарской области Узбекистана. Показано изменение химического состава в сторону денатирования поливалентных катионов уменьшения адсорбционности, влаги после азотно-соляно и серно-кислотной активации, а также падения осветляющей способности термоактивированной при 150° С в течение двух часов тонко измельченной глины Дурман на 3,6 % больше чем у аскангеля по хлопковому маслу /33/.

Изучено влияние модифицирования каттакурганского и огналининского бентонитов полимерами поливинилацетат полибутилметакрилат и мочевины формальдегидовая смола в процессе осветления хлопкового форпрессового масла в связи с тем, что модифицирование приводит к улучшению адсорбционных свойств адсорбентов. Показано, что наибольшая степень покрытия бентонитов полимерами достигается у огланилского бентонита, модифицированного мочевиноформальдегидной смолой.

Установлено, что модифицированные бентониты набухают в неполярной среде хуже, чем природные. Выяснено, что модифицирование природных адсорбентов улучшает процесс осветления хлопкового форпрессового масла /34/.

Ганиев А. и Попова В. изучили способ рафинации хлопкового масла, включающий нейтрализацию щелочным раствором и адсорбционную очистку отличающийся тем, что с целью улучшения качества масла за счет снижения кислотного и цветности повышения выхода масла в качестве адсорбента используют силикагель с радиусом пор 78...100 Å°.

Адсорбционную очистку проводят при соотношении масло-силикагель 4:1...250:1 Пример: исходное черное масло представляющая собой смесь 2:1 форпрессового и экстракционного масел характеризовавшегося кислотным числом 35 КОН мг и цветом неопределяемым в 1 см слоя обрабатывают раствором щелочи КОН концентрацией 400 г/л, расходом 25 кг/т масла (20 % ный избыток). Полученное масло, имевшееся цвет 55 кр.ед. в 13,5 слое в виде 50 % ной мицеллы пропускают через колону с адсорбентом в соотношении 1:4. После однократной очистки цвет очищенной мисцеллы составил 20 кр ед. в 13,3 см слоя . выход очищенного масла 75 % /35/.

Для извлечения красящих веществ рапсового масла Елеция К.П. и Орехова С.В. предложили адсорбент, приготовленный на основе природных цеолитов Кемеровской области. Адсорбент готовят путем механического измельчения до размеров 0,1-0,3 мм с последующей термоактивацией при температуре 300° С. Рапсовое масло – гексановую мицеллу пропускают через адсорбент при этом основные пигменты масла удерживаются адсорбентом. В ходе адсорбционной рафинации кроме снижения цветности улучшаются и другие показатели, понижается кислотное число, улучшается запах. На основании спектров поглощения установлено что смесь пигментов содержит преимущественно феофитины, каратиноиды и коричневые пигменты /36/.

Исследовано адсорбция каратиноидов активированным углем из подсолнечного масла. Спектр каратиноидов снимали на пленку с видимой

области света на спектрофотометре СФ-10 а концентрацию каротиноидов (в пересчете на  $\beta$  - каротиноид) находили по общепринятым методикам. Относительная погрешность определяли, концентрация каротиноидов не превышала 13 %.

Установлено, что увеличение в 4 раза концентрации хлорофилла не влияет на адсорбцию каротиноидов, а величина адсорбции хлорофилла уменьшается в этих условиях примерно на 20 %. Следовательно, адсорбция каротиноидов из подсолнечного масла эффективнее адсорбции хлорофилла и указывает на решающую роль кинетических факторов при адсорбции хлорофилла /37/.

Изучена сорбция пигментов из растительных масел активированными углями. Исследованы как промышленные, так и опытно промышленные партии угля из неорганических соединений углерода. Достаточно широкий набор углей позволил выяснить влияние микро, мезо и макропористых углей, распределение пор по размерам химической природы ПВ и дисперсности по эффективности очистки.

В результате эксперимента установлено, что сорбция пигментов не определяется химической природой ПВ активированных углей. Анализ изотерм и кривых адсорбцией пигментов подтверждает высокую адсорбционную способность углей по отношению к пигментам масла. Поглощение каротина происходит на уровне химической кинетики. Полученные результаты позволили разработать новый низкосортный способ адсорбционной очистки растительных масел. Практическая реализация этого способа обеспечивает снижение температуры процесса очистки и уменьшение времени контактирование фаз /38/.

Исследования Сапаровой О.О. и Оразмуродова А.О. показано, что максимальное увеличение статистической активности аланлинского бентонита наблюдается при его 6 часовой обработке 15...20 % серной кислотой. Установлено активированной кислотой глина позволяет получить высокоочищенное масло, значительно уменьшит потери его и снизит расход

потребляемого адсорбента. Адсорбционная очистка обработанными кислотой бентонитом АБ-20 в количестве 3 % от веса масла, снижает цветность хлопкового масла до 7 красных единиц. Применение смешанного сорбента АУ:АБ-20 удастся снизить расход сорбента до 2 %. Наибольший осветляющий эффект получен при использовании смешанного сорбента 0,3 % АУ: 0,7% АБ-20. В результате отбеливания хлопкового масла активированным сорбентом АУ:АБ-20 содержание токоферола снижается незначительно. В маслах отбеленных обработанной кислотой образцами АБ-20 содержание сопряженных диеновых и триеновых кислот снижается. Смешанные сорбенты АУ:АБ-20 выводят из масла медь, марганец, алюминий и не сказывается заметно на содержании железа. По эффективности выведения из масла красящих веществ наиболее эффективным оказались адсорбент АБ-20 и АУ:АБ-20 /39/.

Шибато Каго предложил пористый адсорбент для масел и жиров предоставляет собой продукт полученный смешиванием 65...35 части кремнезема и 35...65 части глинистого (в сумме 100 г) вещества позволяющего обеспечить пористость структуры и 300...450 г воды, формированием и прокаливанием. Пример: отвешивают 500 кг  $\text{SiO}_2$  и 500 кг глины, 1000 кг древесных опилок (для создания пористой структуры) и 3500 кг воды. Глину и  $\text{SiO}_2$  засыпают в мельницу и перемешивают. Массу выливают в форму и сушат на воздухе 5 суток, затем при  $130^\circ \text{C}$  1 сутки. Затем массу помещают в обжиговую печьку выдерживают менее одного часа при  $1350...1370^\circ \text{C}$ . Охлаждают, выгружают спекшийся продукт, полностью охлаждают и помещают в 0,2 % ный раствор гидрофобного вещества на основе силиконов, сушат, нагревают при  $130-300^\circ \text{C}$  более двух часов. Получают адсорбент удельного веса 0.25-0.35 Состав в процентах  $\text{SiO}_2$  – 68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,56;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,5;  $\text{CaO}$  – 0,7;  $\text{MgO}$  – 0,55 /40/.

Американцы запатентовали твердый состав адсорбента, содержащий 75...95 % кислотно-активированной суббентонитной глины и 5...25 % алюмосиликатной примеси. Состав предназначен для обесцвечивания

рафинированных масел и очистки их от остатков свободных жирных кислот. Состав смешивают с маслом, помещают в вакуумный автоклав, нагревают до 80...180° С и перемешивают 10...30 мин при пониженном давлении. Пример: 1 г алюмосиликата, содержащий 6 % обменного катиона Mg смешивают с 9 г суббентонитовой глины и полученный состав помещают в 100 г соевого масла содержащего 0,59 % олеиновой кислоты, и все помещают в автоклав. Температуру автоклава повышают до 120° С в течении 5 мин, затем автоклав охлаждают, масло отфильтровывают и анализируют. Получают: содержание олеиновой кислоты уменьшается до 0,48 %, а параметр окрашиваемости с поглощением в красной линии равен 0,68. После 21 дня хранения эффективность патентуемого состава практически не изменяется, содержание кислоты в масле составляет 0,46 %, а параметр окрашиваемости 0,68 /41/.

Юкси Етсужи получил адсорбент для растительных масел. Природные или синтетические полученные цеолиты в форме порошка обрабатывает водным NaOH или KOH получая цеолит с фиксированной в его порах щелочью с содержанием воды. Обработанный таким образом цеолит применяют для нейтрализации растительных и животных жиров. При перемешивании цеолита с этими продуктами повышенной кислотности цеолит адсорбирует эти кислоты и затем легко отфильтровываются от нейтрализованных продуктов. Для увеличения эффективности применяют примеси применяют смесь 0,5...2 г кизельгура с 1 г цеолита. Пример: 33,6 г 25,5 % водного NaOH добавляют к 100 г синтетического цеолита А4 при перемешивании, обработанный цеолит содержит 18,7 % воды и 6,4 % NaOH 100 г очищенного соевого масла содержащего смеси жирных кислот этого масла с кислотным числом 0,5 % нагретого до 70° С и добавляют 0,72 г обработанного цеолита. Смесь перемешивают 10 мин и фильтруют. Получают прозрачный фильтрат соевого масла с кислотным числом 0,06 %. Степень нейтрализации составила 89 %. 30 % ный раствор воды добавляют к 50 г нейтрализованному маслу при перемешивании в течении 10 мин при температуре 50...60° С . Отделенный водный слой имеет рН 6,25 /42/

Обсуждено применение трисилов различных марок (чистого > 90 %)  $\text{SiO}_2$  с диаметром частиц 20 мкм выпускаемого компаний Graef. Трисилы FV21, ST32 используются в качестве фильтрующего материала и отбеливающего средства при очистке растительных масел и животных жиров. Отмечена высокая активность и емкость трисилов в отношении поглощения окрашенных веществ и ионов металлов по сравнению с обычно применяемыми для этой цели глинами. Подчеркнуто, что трисиллы не разрушают естественные антиоксиданты и поэтому обработки ими способствует повышению устойчивости масел и жиров при их хранении /43/.

Баки К. и Куво изучили сравнительную эффективность различных глин (бентонитов, монтмориланитов и сепиалитов) в отношении обесцвечивания растительных масел (хлопкового, соевого, кукурузного) предварительно подвергнутых щелочной рафинации. Обесцвечивание проводили при 120° С в периодическом процессе. Найдено, что наиболее активными обесцвечивающими средствами являются сепиолитами (особенно турецкие) с определенной кислотностью. Такие средства превосходят активированные глины как в отношении собственно обесцвечивания так и в отношении снижения содержания токоферрол и свободных жирных кислот /44/.

Шведов И.В. и Назарян Р. изучили возможность использование хлопкового шрота для адсорбционной очистки. В качестве сорбента взят шрот из семян первого сорта, удовлетворяющий требованиям ГОСТ.

Установлено, что при предварительной гидратации и обработки гидратированной мисцеллы шротом в полученном рафинированном масле содержится меньше каратиноидов продуктов измененного госсипола и окисления, чем при существующей технологии рафинации масла в мисцелле. В шроте выделенном из мисцеллы после сорбционной очистки содержится до 30 % жира а также свободный госсипол. Его можно использовать как кормовой продукт /45/.

Патентуется способ очистки глицеридов в частности соевого и рапсового масла от примесей фосфолипидов и связанных металлов.

Адсорбция этих примесей на аморфном  $\text{SiO}_2$  обработанным органическими кислотами (например лимонной, аскорбиновой, винной кислотой и их растворами). В качестве аморфного  $\text{SiO}_2$  используют силикогель, осажденный  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{SiO}_2$  полученный диализом или осаждением из пор. Удельная поверхность такого  $\text{SiO}_2$  составляет до  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ , а содержание летучих компонентов после обработки кислотами свыше 10 %. Способ позволяет обеспечить очистку глицеридов после удаления из них клейких веществ.

Пример 30 г аморфного  $\text{SiO}_2$  с диапазоном пор от 80 до  $100 \text{ \AA}$  обрабатывают с помощью 300 мл раствора раствором моногидрата лимонной кислоты в деионизированном воде при перемешивании в течение получаса при  $20^\circ \text{ C}$ . После отделения раствора фильтрация  $\text{SiO}_2$  смешивают со 100 г нагретого рапсового масла, очищенный от клейких веществ. После тщательного перемешивания в течение 30 мин. отделяют фильтрат под вакуумом. В очищенном таким образом масле снижается соответственно Fe с 8,2 до 6,5 мк/г, Mg с 2 до 1 мк/г, Ca с 9 до 7 мк/г

/46/.

Исследовано обесцвечивание хлопкового и подсолнечных масел активированным углем, полученным карбонизацией и активированием рисовой шелухи с помощью  $\text{ZnCl}$  и фосфорной кислотой, а также активированным углем промышленного производства Narit 625 активной глиной Tansil FF и ее смесью. Результаты исследований подтвердили возможность использования полученного из рисовой лузги в качестве заменителя активированного угля вышеуказанных марок /47/.

Адсорбция фосфолипидов из мисцеллы соевого масла на небольшом количестве золы рисовой шелухи проходит наиболее эффективно и увеличивается при повышении остаточного содержания фосфатидов. Это дает основание для предположения об использовании менее доступных мест при повышении остаточного содержания фосфолипидов вследствие гетерогенной природы золы. Связывание фосфолипидов усиливается под

действием изопропанола, как это было установлено для их адсорбции на кремневой кислоте /48/.

Росси М. исследовал влияние отбеливания и очистки индонезийского пальмового масла (5,02 % свободных жирных кислот) на цветность и концентрацию каратиноидов и токоферолов. Два вида активированных глин (0,5...1 %) смешали с 0,125 % синтетическим кремнием и использовали для отбеливания.

Установлено, что в зависимости от вида глин и их концентрации и активности происходит удаление из масла 20...50 % каратиноидов. Очистка пропусканием через масло водяного пара при 250° С в течении 2,5 ч. приводит к разрушению каратиноидов, что хорошо коррелирует с цветностью образцов масла, а концентрация токоферолов возрастает пропорционально количеству используемой глины, достигая увеличения их содержания в очищенном масле на 80 % /49/.

Получен адсорбент из соевой лужги. Соевые бобы очищали от оболочек. Полученные оболочки измельчали, кипятили, отделяли центрифугированием и высушивали. Часть оболочки прокалывали при 400° С измельчали размером <100 мк, прокипяченные и прокаленные оболочки вносили в разных количествах в неочищенное соевое масло в условиях промышленного отбеливания и определяли в соевом масле содержание свободных жирных кислот, перекисные числа, пигменты и общие фосфолипиды. Оболочки исследовали методами электронно-сканирующей микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и И.К. спектрами с преобразованием Фурье. По сравнению с измельченными или прокипяченными оболочками наиболее эффективными адсорбентами оказались прокаленные оболочки. По эффективности снижения перекисного числа адсорбенты располагались в следующем порядке: прокаленные>измельченные>необработанные: по адсорбции фосфолипидов прокаленные> измельченные>прокипяченные. Все виды обработки оболочки изменяли ее структуру /50/.

Матлис изучил структуру адсорбента полученного из соевой лузги. Соевую лузгу измельчали до размера частиц  $<100\text{мк}$ , обугливали при  $300\dots700^\circ\text{C}$  исследовали структуру и адсорбционные свойства полученной золы методами электронно-сканирующей микроскопии дифракции рентгеновских лучей и И.К. с преобразованием Фурье. Подготовленную золу в количестве 2 % использовали для обработки нерафинированного соевого масла. После обработки в соевом масле определяли перекисное число, содержание свободных жирных кислот, фосфолипидов и лютеина. Приведены рекомендации по оптимизации процесса обугливания соевой лузги для получения адсорбента с наилучшими адсорбционными свойствами /51/.

Получен адсорбент из рисовой лузги. Остаток рисовой шелухи получают термическим пиролизом рисовой шелухи, имеющий йодное число в пределах  $650\dots1000^\circ\text{C}$ . Из этого остатка после выщелачивания его каустиком получают активированный уголь, поры которого не содержит силикатного остатка выщелачивания. Способ заключается в промывке частиц активированного угля от силикатного раствора каустика при температурах  $60\dots71^\circ\text{C}$ . Затем частицы активированного угля промывают водным раствором минеральной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для растворения и удаления силикатного остатка из пор указанных частиц. После промывки частицы сушат, средний размер частиц вышеуказанного активированного угля составляет 12 микрон /52/.

Патентуется способ получения сорбента на основе природного полимера растительного происхождения в виде скорлупы орехов, включающий дробление последних импрегирование и обработку скорлупы до образования сорбционной углеродной поверхности, отличающийся тем что операции импегирования и обработки скорлупы совмещают и осуществляют сначала путем выдерживания ее в растворе концентрированной  $\text{HCl}$  в течении  $15\dots30$  часов, а затем после промывки водой до нейтральной среды повторных выдерживают скорлупу в 33 % ном растворе едкого натрия в

течении 2...2,5 час., промывают до нейтральной pH, измельчают и сушат при 100° С. Пред обработкой скорлупу дробят до кусков размером 1...1,6 см. Полученный сорбент включают и элементы поверхностно активные вещества, структуры и фрагменты с порами, очищенные от выстилающего водоростваримого слоя, но частично как бы законсервированы ценными веществами (йодом). Выделение этих веществ в процессе сорбции обеспечивает дополнительную функцию обычно не присущую сорбенту в том числе бактерицидную позволяющая удалить патогенную микрофлору. Удельная сорбционная поверхность 4500м<sup>2</sup>/г /53/.

#### **1.4.Основные виды промышленных адсорбентов**

Активные угли - пористые углеродные адсорбенты /54/. Их получают из различных видов органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма - торфа, бурого и каменного угля, антрацита, древесного материала (дерева, древесного угля, опилок, отходов бумажного производства), отходов кожевенной промышленности, веществ животного происхождения, например костей. Угли, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых и других орехов, а также из косточек плодов. По размеру и форме частиц активные угли подразделяют на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные угли изготавливаются обычно в форме цилиндриков диаметром 2...5 мм, причем высота цилиндрика всегда больше диаметра. Гранулированные угли применяются главным образом на установках со стационарным слоем адсорбента при очистке и разделении технологических источков в газовой фазе. Чтобы увеличить интенсивность массообмена, гранулированный уголь иногда дробят и после отсева получают узкие фракции, например: 0,15...0,25; 0,25...0,55; 0,55...1,65; 1,65...2,35 и 2,35...4,70 мм. Дробленые угли применяют во всех вариантах адсорбционных процессов: при проведении процесса, как в газовой, так и в

жидкой фазе со стационарным, движущимся или псевдооживленным слоем адсорбента.

Порошкообразные угли состоят из частиц величиной менее 0,15 мм. Их используют исключительно для очистки веществ в жидкой фазе.

В зависимости от назначения угли подразделяют на газовые, рекуперационные и осветляющие. Каждый тип отличается характерной структурой пор.

Газовые угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов (например, этилена) или паров, присутствующих в газах, в небольшой концентрации.

Осветляющие угли применяются для поглощения относительно крупных молекул или микросуспензий из жидких сред. Они отличаются развитой переходной пористостью: удельная поверхность переходных пор составляет в среднем около 140...150 м<sup>2</sup>/г. Для применения в фармацевтической промышленности применяют осветляющий уголь, получаемый на основе древесины путем парогазовой активации. После активации уголь подвергают измельчению в порошок. Особое внимание в этом случае обращают на зольность угля и состав золы. Так, общее содержание соединений железа в угле, применяемом для фармацевтических целей, не должно превышать 0,05 %. Если древесный уголь применяют для осветления различных пищевых продуктов, допускается содержание соединений железа (в пересчете на Fe) до 0,2 %. Другой порошкообразный осветляющий уголь марки ОС используют для удаления из жидкостей высокомолекулярных красителей и смолистых примесей.

Иногда осветляющие угли применяют в гранулированном или дробленом виде. Основной размер гранул угля АГС-4, используемого для обесцвечивания сахарных сиропов, составляет 2,0...3,5 мм. Молотый древесный уголь МД используют для решения многочисленных задач обесцвечивания и осветления растворов.

В масложировой промышленности для адсорбционной очистки применяются осветляющие угли.

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью. По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые. Выпускается силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы, с зернами размером в пределах 0,1...7,0 мм. В зависимости от аппаратного оформления можно рекомендовать следующий гранулометрический состав силикагеля: 0,1...0,25 мм - для процессов с кипящим слоем адсорбента; 0,50...2,0мм - для жидкофазных процессов и процессов с движущимся слоем -адсорбента; 2,0...7,0мм - для процессов в газовой фазе со стационарным слоем адсорбента. Силикагели получают на основе двуокиси кремния, которая, как известно, существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной формах.

Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом ( $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). Гидратированный аморфный кремнезем - реакционноспособное соединение переменного состава, превращения его протекают по механизму поликонденсации /55/.

Основные характеристики пористой структуры определяются размером частиц и плотностью их упаковки. На химические и адсорбционные свойства силикагеля в значительной мере оказывает влияние наличие группы  $\text{HSi-OH}$ . OH-группы занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля /56/.

Силикагель - один из самых первых минеральных синтетических адсорбентов, нашедших широкое применение в промышленной практике. Несмотря на то, что в последние годы бурно развиваются адсорбционные процессы с использованием уникальных кристаллических сорбентов - цеолитов, силикагель не потерял своего промышленного значения.

Более того, ожидается существенный рост спроса на силикагели. Основные преимущества силикагелей: низкая температура, требуемая для регенерации ( $110...200^{\circ}\text{C}$ ) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (окись алюминия, цеолиты); возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приемов; низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве; высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию.

В настоящее время производятся следующие силикагели: кусковые и гранулированные силикагели, силикагель-индикатор; набор силикагелей для исследовательских работ и хроматографии.

Силикагели представляют собой твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна насыпной плотностью в пределах  $0,4...0,9\text{ г/см}^3$ . В зависимости от формы зерна они делятся на две модификации: кусковой силикагель (зерна неправильной формы) и гранулированный силикагель (зерна сферической или овальной формы). В зависимости от характера пористой структуры кусковые и гранулированные силикагели делятся на крупно- и мелкопористые. Первые из них характеризуются средним радиусом пор  $50\text{ \AA}$ , а вторые  $10...15\text{ \AA}$ . Промежуточную структуру составляют среднепористые силикагели. В зависимости от размера зерна" каждый вид кускового силикагеля подразделяется на 4 марки ( $2,7...7,0$ ;  $1,5...3,5$ ;  $0,25...2,0$  и  $0,2...0,5\text{ мм}$ ), а каждый вид гранулированного силикагеля - на 2 марки ( $2,7...7,0$  и  $1,0...3,5\text{ мм}$ ). Гранулированные мелкопористые силикагели содержат в своем составе в качестве упрочняющей добавки  $4...10\%$  окиси алюминия.

Силикагели в зависимости от гранулометрического состава и характера пористости обозначают тремя буквами: первая буква характеризует размер гранул, последняя - размер пор. Так, крупный силикагель мелкопористый обозначают КСМ, мелкий силикагель

среднепористый - МСС, мелкий силикагель мелкопористый МСМ. Средние фракции силикагелей называют «шихтой» и соответственно обозначают: ШСК, ШСС или ШСМ.

Индикаторный силикагель представляет собой мелкопористый силикагель типа ШСМ, пропитанный солями кобальта. В зависимости от влажности среды он изменяет цвет от светло-голубого до розового.

Теплоемкость силикагелей составляет 0,92 кДж/ (кг\*К) [0,22 ккал/(кг\*°С)], теплопроводность при 30° С - 0,11 кДж/(м\*ч\*К) [0,17 ккал/(м\*ч\*°С)]. Теплота адсорбции паров воды на силикагелях равна в среднем 2650 кДж/кг воды (630 ккал/кг).

Изменение адсорбционных свойств силикагелей может быть достигнуто в результате химического модифицирования его поверхности - введения в состав силикагеля амино-, сульф- и нитрильных групп, атомов фтора, алкильных и алкенильных радикалов. Модифицирование позволяет получить силикагели с качественно новыми свойствами. Например, хемосорбция насыщенных при комнатной температуре паров олефиносиланов на поверхности аэросила привела к синтезу наполнителя полимеров с повышенными термохимическими и механическими свойствами; эти качества система приобрела в результате химического взаимодействия между олефинсодержащими группами модифицированных кремнеземов и макромолекулами полимеров /57/.

Заменой гидроксильных радикалов на атомы водорода удалось получить водородный силикагель - гидридполисидоксан /58/. Адсорбция на этом адсорбенте не сопровождается образованием водородной связи, вследствие чего он гидрофобен. В то же время адсорбция органических паров на гидридполи-силоксане происходит в тех же количествах, что и на гидроксильном силикагеле той же пористой структуры. Сочетание таких свойств, как гидрофобность-негорючесть и достаточно высокая адсорбционная емкость по органическим парам, позволяет рассматривать

водородный силикагель как перспективный адсорбент для целей рекуперации и обезвреживания газовых выбросов.

Сравнительно новый тип промышленных адсорбентов - цеолитов может быть разделен на две категории: природные цеолиты и синтетические цеолиты.

Цеолиты - алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды, названная цеолитной, при нагреве выделяется, цеолиты «кипят», отсюда и произошло сочетание двух греческих слов «цео» и «лит», т. е. «кипящие камни». Термин «цеолиты» введен в минералогию свыше 200 лет назад шведским ученым Кронштедом.

Свойства природных цеолитов изучены и систематизированы в трудах академиков Ферсмана, Вернадского /59/. Общая химическая формула цеолитов  $Me_{2/n}O^* Al_2O_3-xSiO_z^*/H_2O$ , где Me - катион щелочного металла, а  $n$  - его валентность.

В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ . Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита.

В природе цеолиты распространены достаточно широко. Их образование связано с реакциями гидротермального синтеза. Катионы, входящие в состав цеолитов, под воздействием среды могут замещаться на другие металлы. Варьирование условий гидротермального синтеза и протекание реакций катионного обмена в природных условиях предопределило большое разнообразие типов природных цеолитов.

Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные с природными цеолитами.

Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита  $\text{NaA}:\text{Na}_2\text{O}*\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-4,5\text{H}_2\text{O}$ . В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полость. Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром  $11,4 \text{ \AA}$  /60/. Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром  $4,2 \text{ \AA}$  и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром  $2,2 \text{ \AA}$ .

Цеолиты типа X имеют в дегидратированном виде состав  $\text{Na}_2\text{O}*\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_a$ . Мольное отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметром  $8... 9 \text{ \AA}$ . Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул.

Структура цеолиты типа Y /61/ идентична структуре цеолитов типа X. Однако в элементарной ячейке цеолита типа Y содержится вдвое меньше тетраэдров  $\text{AlO}_4$  и катионов по сравнению с цеолитом типа X.

Промышленностью выпускается пять типов цеолитов общего назначения. В основу классификации, принятой в СНГ, положено двухзначное-обозначение; вначале указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca), а затем тип кристаллической решетки цеолита (A или X), Если калиевая, магниевая или иная форма цеолита получена из натриевой и катиона А, обмен проведен не полностью, цеолит обозначают  $\text{KNaA}$ ,  $\text{MgNaA}$  и т. д.

Классификация цеолитов в США и ряде других стран предусматривает указание определяющего размера цеолита (диаметра входного окна). Это соответствие соблюдается, однако, только для цеолитов типа А. Характеристика цеолитов общего назначения:

Классификация СНГ	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Классификация США	3A	4A	5A	12X	13X

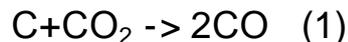
Диаметр входного окна, А° 3А 4 5 8 9

Размер входных окон, определяющий молекулярно-ситовые свойства цеолитов, зависит от расположения кислородных колец цеолита и от числа атомов кислорода в кольце.

### 1.5. Получение промышленных адсорбентов

При производстве активированного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие (влаги и частично смолы). Структура образовавшегося угля сырца - крупнопористая, и он не может непосредственно быть использован как промышленный адсорбент. Задача получения ажурной микропористой структуры решается в процессе активации. Активация производится двумя основными методами: окислением газом либо паром или обработкой химическими реагентами.

При парогазовой активации чаще других реагентов используют двуокись углерода и водяной пар. Процесс в присутствии двуокиси углерода ведут при температуре около 900° С. При этом часть угля выгорает:



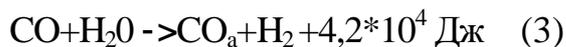
Долю угля, выгоревшего при активации, называют «степенью обгара». Наиболее микропористые угли образуются при степени обгара 50%. При степени обгара 50...75 % получают разнороднопористые активные угли с достаточно развитаой микро- и макропористой структурой, а при степени обгара выше 75 % макропористые угли.

В связи с тем что реакция углерода с двуокисью углерода эндотермическая в систему требуется непрерывно подводить тепло.

В качестве окислителя иногда применяют водяной пар. Окисление паром проводят при 850° С согласно реакции:

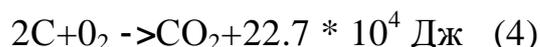


Параллельно протекает побочная экзотермическая реакция



Реакция угля с паром катализируется окислами и карбонатами щелочных металлов. Поэтому их в небольшом количестве иногда добавляют к исходному сырью при производстве активных углей. Катализаторами процесса являются также соединения железа и меди.

Активация воздухом или другим кислородсодержащим газом



применяется на практике редко.

Вследствие высокой экзотермичности и больших скоростей реакции при осуществлении процесса в крупном масштабе возникла проблема отвода тепла.

Из-за неравномерности температурного режима в реакторе структура углей, получающихся в результате парогазовой активации, отличается неоднородностью. Другой вид активации заключается в обработке угля солями, которые при высокой температуре выделяют газ-окислитель (например  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ): карбонатами, сульфатами, нитратами, а также кислотами-окислителями (азотной, серной, фосфорной и др.). Широкое распространение получила обработка угля горячими концентрированными растворами некоторых солей. Чаще других применяют хлористый цинк. Эти реагенты переводят целлюлозу в раствор, а при повышении температуры из раствора выделяется аморфный высокодисперсный углерод, образующий микропористую структуру. Угли, полученные химическим активированием, называют в соответствии с применяемым реагентом, например «уголь хлорцинковой активации».

Химическая активация проводится при  $200 \dots 650^\circ \text{C}$ . Каждый, из реагентов имеет свои достоинства и недостатки [62]. Обработку серной кислотой ведут при температуре не выше  $200^\circ \text{C}$ , полученный после выщелачивания уголь обладает в сухом состоянии незначительной

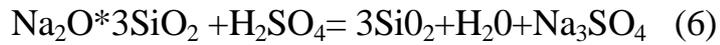
адсорбционной способностью. При активации фосфорной кислотой необходимы температуры в пределах 375...500° С; в этих условиях возникают проблемы, связанные с коррозией аппаратуры. Активацию хлористым цинком проводят при 550...650° С. Недостатком метода является некоторое загрязнение угля следами солей цинка. В качестве активаторов иногда применяют хлористый магний, хлористое железо, хлористый алюминий, тиоцианат калия, карбонат натрия и другие вещества.

Процессы химической активации характеризуются коэффициентом пропитки - отношением массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродистого материала. Вначале с увеличением коэффициента пропитки происходит развитие микропористости угля, и за счет этого увеличивается суммарный объем пор. При высоких значениях коэффициента пропитки объем микропор уменьшается и развивается макропористость.

Активный уголь, полученный методом химической активации, отличается большей однородностью структуры партии в целом, чем структура партии угля парогазовой активации. Кроме того, идентичность структуры при химической активации сохраняется и в гранулах: их периферийные и внутренние участки однотипны. Поэтому для прецизионных кинетических измерений следует применять только угли, активированные химическими методами.

Известны различные методы получения силикагелей: осаждением аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами; смешением силикатов щелочных металлов с легко гидролизующимися солями; гидролизом галогеновых соединений кремния; термическим разложением кремний-органических соединений или четыреххлористого кремния. Однако практически все промышленное производство силикагелей в мире основано на первом из этих методов.

Кремнийсодержащим сырьем при получении силикагеля является твердый силикат натрия (силикат-глыба), а в качестве минеральной кислоты используется, как правило, наиболее дешевая серная кислота:



Промышленное производство силикагелей осуществляется по двум принципиально различным направлениям: производство кускового и производство гранулированного (шарикового) силикагеля. В производстве кускового силикагеля гелеобразующие растворы сравнительно низких концентраций сливают в таких отношениях, чтобы полученный зола имел кислую реакцию и не застудневал в короткое время. Такую золу тщательно гомогенизируют и оставляют в покое до образования геля. Гель нарезают па куски и в кусках промывают его, а затем сушат, размалывают и рассеивают па нужные фракции.

Сырьем для получения натриевой формы цеолитов являются силикат-глыба, гидроокиси алюминия и едкий натр. Гидроокись алюминия растворяют в кипящем растворе едкого натра, разбавляют и таким образом получают рабочий раствор алюмината натрия. Силикат-глыбу разваривают острым паром, после чего раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель, где при интенсивном перемешивании образуется гидрогель. Этот гидрогель направляют в кристаллизатор. При получении цеолита типа А: температура в кристаллизаторе составляет 80...90° С, а время пребывания 6 ч; типа Х соответствующие показатели равны 95...100° С и 12 ч. Нагрев геля в кристаллизаторе осуществляют глухим или острым паром. Последний применяют при большой производительности кристаллизатора.

Образовавшийся кристаллит отделяют от маточного раствора в фильтрпрессе, где одновременно происходит отмывка избытка щелочи водой. Маточный раствор иногда повторно используют для получения рабочих растворов. Выделение кристаллита из раствора может быть осуществлено

также центрифугированием. Частицы кристаллита имеют размер от 1 до 15 мкм и за редким исключением не могут применяться как адсорбенты технологических процессов. Поэтому в качестве связующего в бегунах 4 к кристаллиту добавляется 15...20 % пластичной каолинитовой или бентонитовой глины, обладающей высокой проницаемостью. Время замеси составляет 30...40 мин.

Выходящая из бегунов паста имеет влажность около 35 %, что обеспечивает консистенцию, которая необходима для грануляции. В некоторых случаях пасту дополнительно увлажняют и аппарате. В таблеточной машине получают гранулы требуемого размера, обычно от 2 до 4 мм. Гранулирование может быть проведено на машинах различного типа. На установке ГрозНИИ для этой цели успешно применяется таблеточная машина барабанного типа.

Гранулы подвергают сушке при 120...150° С в аппарате ленточного или иного типа. В барабанном вращающемся сите от высушенных гранул отвеивают мелочь и возвращают ее на повторный замес. Для придания гранулам термической и механической прочности их подвергают прокалке во вращающейся или шахтной печи при 575...650° С. Длительность прокалки от 6 до 24 ч. В печи гранулы движутся противотоком к дымовому газу, получаемому в результате сжигания без сернистого природного газа. Готовые гранулированные цеолиты упаковывают в герметичную тару.

При получении кальциевой формы цеолита кристаллит с фильтра направляют в реактор, где происходит катионный обмен в среде раствора хлористого кальция. Кальциевый кристаллит выделяют на фильтре, после чего гранулируют по описанной выше схеме.

Природные глинистые адсорбенты являются полиминеральными высокодисперсными системами со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах. Состав отбеливающих глин: 40...72 %  $\text{SiO}_2$ , 5...33 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,2... 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 7 %  $\text{CaO}$ , до 8 %  $\text{MgO}$ , 4...15 % окислов щелочных и других металлов, а также вода. Состав

диатомитовых земель, трепелов, опок: 75...90 %  $\text{SiO}_2$ , 1,5...9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальное - окислы Fe, Ca, Mg, Na, K и др., а также вода. Однозначная связь между химико-минералогическим составом и адсорбционно-отбеливающими свойствами природных адсорбентов пока не установлено.

Адсорбционные и отбеливающие свойства природных адсорбентов и оптимальные условия их термической или химической активации определяются на основе исследования комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Конечным этапом лабораторных испытаний является установление пригодности адсорбентов для конкретного технологического процесса.

Наиболее распространенным видом активации природных глин является их обработка минеральными кислотами. Чаще всего применяют 20 %-ные серную и соляную кислоты. В результате кислотной обработки из глины полностью или частично удаляются окислы кальция, магния, железа, алюминия и других металлов. Одновременно с этим при химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается удельная поверхность и объем пор. Удельная поверхность белорусских активированных глин, по данным Комарова, колеблется от 20 до 100  $\text{м}^2/\text{г}$ , но может достигать 200  $\text{м}^2/\text{г}$ ; средний эффективный радиус пор изменяется от 30 до 95  $\text{А}^\circ$ .

Модифицирование поверхности и структуры глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и другими реагентами.

По наблюдениям Батталовой отбеливающая способность активированных глин тем выше, чем больше катионообменная емкость исходной глины. Высокая отбеливающая способность активированных монтмориллонитовых глин связана с наличием минерала монтмориллонита, обладающего кислыми свойствами, т.е. содержащего в обменном положении ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Удаление азот-,

серо- и кислородсодержащих соединений происходит вследствие хемосорбции на кислотных центрах поверхности адсорбента.

Замена катионов, входящих в состав монтмориллонита, на катионы больших размеров приводит к «раскрытию» межслоевого пространства, которое становится доступным для молекул углеводов.

Так, внедрение катионов  $K^+$ ,  $NH^4$ ,  $Rb^+$  в решетку пыжевского монтмориллонита увеличивает адсорбционную емкость этого минерала по н-гексаиу в 1,5 раза, а внедрение катионов  $Cs^+$  в 4,5 раза.

Широкое и неуклонное увеличение масштабов применения природных адсорбентов обусловлено тем, что, обладая развитой удельной поверхностью и хорошими, часто специфическими, отбеливающими свойствами, они в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов. В связи с этим упрощается их технологическое применение: из схемы часто исключают стадию регенерации /63/.

### **1.6. Адсорбент полученный из рисовой лузги**

Как отмечалось выше, при адсорбционной рафинации имеет большое значение качества адсорбента. Изо дня в день все больше и больше применяются адсорбенты полученные из отходов пищевой и другой промышленности. Нашли применения адсорбенты, полученные из скорлупы орехов, соевой лузги, рисовой лузги а также других отходов. Учитывая, что ежегодно по всему миру вырабатывается около 50 млн. тонн рисовой лузги /64/, применение этой продукции в виде исходного сырья адсорбента имеет огромное значение. Ежегодно в Узбекистане перерабатывается около 100 тысяч тонн риса. Это означает около 20 тысяч тонн рисовой лузги в год. Исходя из этого, можно получить значительное количество адсорбента из рисовой лузги.

Путем карбонизации рисовой лузги можно получить адсорбент, но этот адсорбент будет иметь не очень большую активность из за высокого содержания силиката в продукции /65/. Для получения высоко активированного угля удаляли кремний из рисовой лузги с помощью щелочного раствора и карбонизировали, применяли фосфорную кислота для активирования продукта /66/.

Стефан Дуглас получил активированный уголь из рисовой лузги. Остаток рисовой шелухи получают термическим пиролизом рисовой шелухи , имеющий йодное число в пределах  $650...1000^{\circ}$  С. Из этого остатка после выщелачивания его каустиком получают активированный уголь, поры которого не содержит силикатного остатка выщелачивания. Способ заключается в промывке частиц активированного угля от силикатного раствора каустика при температурах  $60...71^{\circ}$  С. Затем частицы активированного угля промывают водным раствором минеральной кислоты ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  ) для растворения и удаления силикатного остатка из пор указанных частиц. После промывки частицы сушат, средний размер частиц вышеуказанного активированного угля составляет 12 микрон/67/.

А. Proctor, Р.К. Clark и С.А. Parker /68/ экспериментально выявили, что адсорбент, приготовленный из рисовой лузги, в процессе отбелки соевого масла из пигментов поглощает в основном лютеин и ксантофилл. Наблюдается снижение свободных жирных кислот, фосфолипидов а также продуктов перекисной оксидации. Отбелку проводили в течение 30 мин при температуре  $100^{\circ}$  С и при атмосферном давлении. Для сопоставления качества готового адсорбента использовали отбельную землю и силиция гидрогель. Площадь поверхности всех адсорбентов равна  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Только отбельная земля значительно снижает количество лютеина. Отбельная земля намного снижает перекисное число. Как мы можем наблюдать адсорбент полученный из рисовой лузги немного снизил количество фосфолипидов чем другие адсорбенты.. Установлено, что существенного снижения кислотного числа в процессе отбелки не происходит. Однако наблюдалось

некоторое увеличение кислотного числа при использовании силиция гидрогеля.

Исходя из полученных данных можно понять, что отбеленная глина хорошо снижает количество лютеина и перекисное число в масле, а адсорбент, полученный из рисовой лузги влияет на снижение количества фосфолипидов. Адсорбент из рисовой лузги можно использовать там, где его достаточно и есть нужда в недорогом адсорбенте для удаления фосфолипидов /68/.

Адсорбция фосфолипидов из мицеллы соевого масла на небольшом количестве золы рисовой лузги проходит наиболее эффективно и увеличивается при повышении остаточного содержания фосфатидов. Это дает основание для предположения об использовании менее доступных мест при повышении остаточного содержания фосфолипидов вследствие гетерогенной природы золы. Связывание фосфолипидов усиливается под действием изопропанола, как это было установлено для их адсорбции на кремневой кислоте /69/.

Проведенные исследования показали, что свободные жирные кислоты из соевой мицеллы могут быть адсорбированы золой рисовой лузги. Для приготовления адсорбента взяли рисовую лузгу и держали 10 часов в муфельной печи при 500° С. рН материала составил 8,7 – щелочной адсорбент. Этот материал держали 5 часов в 20 % ном растворе серной кислоты, сушили при 100° С. рН материала составил 6,6 – кислотный адсорбент. Оба эти адсорбенты были проверены на адсорбцию свободных жирных кислот из соевой мицеллы. Результаты показали, что щелочной адсорбент более эффективно адсорбировал свободные жирные кислоты /70/.

## 1.7. Выводы

1. Растительное масло является ценным источником питания для всего мира. Масло является основным источником энергии среди других источников питания. При получении высококачественного пищевого растительного масла, в результате процесса рафинации значительная часть масла переходит в состав вторичного продукта – соапстока, отход – использованная отбелочная земля и другие потери масла. Выход рафинированного масла составляет около 80...88 % от массы черного масла, что составляет 12...20 % потери масла в зависимости от масла.

2. Как известно, неочищенное хлопковое масло содержит госсипол, что и приводит к осложнению процесса очистки этого масла. Наряду с этим появляются затруднения в получении хлопкового масла отвечающим мировым требованиям. Разработано множество способов снижения потерь хлопкового масла при процессе рафинации.

3. Адсорбенты используемые для отбелки растительных масел производятся в Узбекистане, но также наряду с этим импортируются из зарубежья, что влечет огромных потерь валютного резерва страны. Во многих развитых странах адсорбенты получают из вторичных продуктов таких как рисовая лузга. Получено различные адсорбенты из рисовой лузги имеющую различную активность.

4. В процессе отбелки растительных масел используется 1...5 % адсорбента от массы масла. Если учесть что емкость адсорбентов в среднем составляет 100 %, то нетрудно подсчитать потери масла с адсорбентом. Наряду с этим не используется весь потенциал адсорбента- микро, мезо, макропоры, что и влечет нерациональное использования адсорбента.

5. Решению актуальных научно – практических проблем, указанных в п. 4, посвящены экспериментальные исследования, результаты которых обсуждаются в данной диссертации.

### **1.8. Цель и задачи исследования**

Цель исследования состояла в научном обосновании и последующей разработке усовершенствованной технологии адсорбционной рафинации растительных масел, а также усовершенствована технология по получению адсорбента из рисовой лузги.

Реализация сформулированной цели потребовала проведение нижеследующих экспериментально -технологических работ:

- обосновать эффективность технологии двух стадийной отбелки растительных масел.
- разработать процессуальную технологическую схему двух стадийной отбелки растительных масел в условиях масложировых предприятий.
- разработать методику экспериментальных исследований получения высокоактивного адсорбента из рисовой лузги.

произвести оценку экономической эффективности от внедрения научных результатов

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходное сырье. Техника эксперимента и методика исследования

В процессе исследований использованы следующие материалы:

- Форпрессовое хлопковое масло отвечающая требованию ТУ Уз 86-7-98 (табл. 1);
- Рисовая лузга отвечающая требованию УЗ TSh 8-81-2000

Вспомогательные материалы:

- NaOH отвечающий требованию ГОСТ 11078-78
- квасцы алюмокалиевые, отвечающие требованию ГОСТ 4329-77 (табл. 2)
- отбельные глины полученные из АО «Янгиюль Ег-мой» (№ 1), АО «ТошМаргЕг» (№ 2).

Таблица 1

#### Характеристика форпрессового хлопкового масла

Показатели	Масло
Кислотное число, мг КОН	2,8...4,3
Цветность, (в 1,0 см кювете при 70 желтых, красных ед. )	46...58
Влажность, летучие вещества %	0,2...0,4
Механические примеси, %	0,5...0,9

## Показатели алюмокалиевых квасцов

Наименование показателя	Чистый
Массовая доля алюмокалиевых квасцов, %	Не менее 96
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, % не более	0,010
Массовая доля аммонийных солей, %, не более	0,010
Массовая доля хлоридов %, не более	0,0040
Массовая доля железа, %, не более	0,0020
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0020
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,00010
Массовая доля натрия, %, не более	Не нормируется
РН 5% ного раствора препарата, не ниже	3

**2.2.1. Определение цветности**

Цветность нерафинированных и рафинированных растительных масел дает представление о количественном и качественном составе пигментного комплекса. Цветность светлых растительных масел характеризуется цветным числом. Цветное число выражается количеством миллиграммов свободного йода, содержащегося в 100 мл стандартного раствора йода, который имеет при одинаковой с маслом толщине слоя 1 см такую же интенсивность окраски, как само испытываемое масло.

Цветное число светлых масел можно определять по шкале стандартных растворов йода или с помощью колориметра.

Цветность хлопкового масла выражается количеством единиц красного цвета при установленном количестве единиц желтого цвета и определяется с помощью цветомера.

Цветное число светлых масел определяли по шкале стандартных растворов йода. Метод основан на сравнении интенсивности окраски испытуемого масла с окраской стандартных растворов йода.

Для определения использовали заранее приготовленную стандартную цветную шкалу, где в пробирках из бесцветного стекла с внутренним диаметром 10 мм находятся растворы йода в йодиде калия различной концентрации. Цветное число (в мг  $I_2$ ) этих эталонов приведено в табл. 3.

Таблица 3

Значения цветного числа, шт.  $I_2$ 

№ пробирки	Цветное число	№ пробирки	Цветное число
1	100	8	30
2	90	9	25
3	80	10	20
4	70	11	15
5	60	12	10
6	50	13	5
7	40	14	1

В пробирку наливают профильтрованное испытуемое масло и сравнивают интенсивность его окраски с окраской стандартных растворов. Определение проводят при температуре 20° С в проходящем и отраженном дневном свете либо при свете матовой электрической лампочки.

Определение цветности масел в приборе Ловибонд (Англия).

В этом приборе из двух параллельных идущих пучков цвета один проходит через кювету с испытуемым маслом, а другой – через набор различного окрашенных светофильтров. Затем оба пучка света при помощи специальной призмы сводят вместе, отчего поле зрения в окуляре делится на две части. Прибор Ловибонда регулируется так, чтобы обе половины зрения оказались одинаково окрашенными. По показателям прибора определяется цветность масла.

Прозрачное масло наливают в предназначенную для него кювету нужной длины и помещают в специально предназначенное место. При анализе сырого масла толщина слоя его в кювете должна быть 10 мм, при анализе же рафинированного масла -135 мм. Масло в кювете должно быть совершенно прозрачно и не содержать пузырьков воздуха. Температур масла должна быть около 22...25° С.

Определение повторяют 3..5 раз и берут среднее арифметическое из них. При цветном числе в пределах 5..18 красных ед. расхождение в измерениях не должно превышать единицы.

### **2.2.2. Определение кислотного числа**

Кислотное число (к. ч.) - это количество миллиграммов гидроксида калия (KOH), необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Количество свободных жирных кислот зависит от качества жирового сырья, способа получения масла или жира, условий его хранения и др. Кислотное число является одним из основных качественных показателей масел и жиров.

Определение кислотного числа светлых масел. Этот метод основан на титровании пробы жира раствором гидроксида щелочного металла в присутствии индикатора фенолфталеина. В качестве растворителя для жира применяют нейтрализованную смесь спирта с диэтиловым эфиром или бензином.

В колбу отвешивают на аналитических весах 3...5 г жира, приливают 50 см<sup>3</sup> нейтрализованной смеси диэтилового эфира и этилового спирта и растворяют жир. Сюда же добавляют 3...5 капель 1 %-ного раствора фенофталеина. Полученный раствор при постоянном перемешивании титруют из бюретки 0,1 м спиртовым раствором гидроксида щелочного металла до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Кислотное число к. ч. (в мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$\text{к.ч.} = 5,611 \frac{aK}{m}, \quad (7)$$

где 5,611 - титр 0,1 м. раствора гидроксида калия, мг/см<sup>3</sup> ; а - количество 0,1 м. раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование, см ; К - поправка к титру; m - масса анализируемого масла, г.

При анализе нерафинированных масел допустимые расхождения между параллельными определениями составляют 0,10 мг КОН. При анализе рафинированных масел расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,06 мг КОН. Допустимая относительная погрешность  $\pm 10$  %.

Так как при определении кислотного числа темных масел затруднительно установить момент изменения окраски индикатора (темная окраска раствора), то рекомендуются солевой метод и метод потенциометрического титрования. Последний, как правило, используют для исследовательских целей.

Солевой метод. Особенностью метода является то, что растворитель для жира не применяют. Для четкого разделения фаз вводят насыщенный нейтральный водный раствор хлорида натрия. Титрование производят в присутствии индикатора фенолфталеина. После связывания всех свободных жирных кислот избыточное количества гидроксида щелочного металла переходит в раствор хлорида натрия и окрашивает его в светло-розовый цвет. Хлорид натрия подавляет гидролиз мыла и устраняет образования стойких эмульсий при титровании.

В колбу отвешивают на технических весах около 10 г масла, приливают 50...60 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия в 0,5 см<sup>3</sup> раствора фенолфталеина. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и титруют 0,1 м. раствором гидроксида калия (при более высоком кислотном числе можно применять 0,25 м раствор). При титровании встряхивание повторяют всякий раз после прибавления 4...5 капель раствора гидроксида калия до тех пор, пока не исчезнет окраска нижнего слоя жидкости. Если после очередного встряхивания окраска начинает медленно исчезать, колбу встряхивают после прибавления 1..2 капель раствора гидроксида калия. Титрование ведут до появления устойчивого розового окрашивания нижнего слоя жидкости в течение 30 с.

Кислотное число определяют по формуле (7) .

### **2.2.3. Определение массовой доли влаги и летучих веществ**

Метод основан на высушивание пробы масел при температуре 100...105° С до постоянной массы.

В предварительно высушенную в термостате в течение 30 мин при температуре 100...105° С, охлажденную и взвешенную бюксу на аналитических весах отвешивают 3...5 г масла и высушивают при этой температуре в течение 30 мин. После охлаждения в эксикаторе и взвешивания повторяют высушивание масла, каждый раз в течение 15 мин до постоянной массы.

Постоянная масса считается достигнутой, если ее уменьшение при двух последовательных взвешиваниях не превышает 0,0005 г.

Массовую долю влаги X (в %) определяют по формуле (8)

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2} \quad (8)$$

где m- масса бюкса с маслом до высушивания, m<sub>1</sub> - масса бюкса с маслом после высушивания, г; (m-m<sub>1</sub>)- потери влаги, г; m<sub>2</sub> - масса исходного масла, г.

#### 2.2.4. Определение маслосемкости адсорбентов

Маслосемкость характеризует способность сорбента поглощать и удерживать масло. Ее определяют в процентах к массе сорбента; колеблется от 40 до 100 % и более.

Определение количества масла, удерживаемого испытываемым адсорбентом.

В воронку Бюхнера вкладывают кружок фильтровальной бумаги так, чтобы полностью покрыть все отверстия. Фильтровальную бумагу обильно смачивают маслом, избыток ей отсасывают вакуум-насосом до достижения постоянной массы воронки с фильтром  $m_2$ .

Подготовленную таким образом воронку взвешивают на технических весах, всю поверхность пропитанной маслом фильтровальной бумаги покрывают ровным слоем испытываемой отбеленной глины взятой в количестве 10 г, и обильно смачивают ее маслом. Избыток масла отсасывают под вакуумом до достижения постоянной массы воронки с содержимым; Взвешивание производят на технических весах с точностью до 0,01 г.

Маслосемкость сорбента  $X$  (в %) вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - (m_2 + m)) \times 100 / m \quad (9)$$

где  $m_1$ - масса воронки с фильтром, сорбентом и поглощенным маслом, г;  $m_2$ - масса воронки с фильтром, пропитанным маслом, г;  $m$  — масса исходного сорбента.

### ГЛАВА 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ РАФИНАЦИИ МАСЛА И ИЗЫСКАНИЕ НОВОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА ИЗ РИСОВОЙ ЛУЗГИ

#### 3.1 Двух стадийное отбеливание масла

Рассмотрим традиционную схему процесса отбели растительных масел которая включает в себя следующие технологические операции:

1. приготовление концентрированной масляной суспензии адсорбента;
2. деэрацию, отбелку масла;
3. отделение адсорбента на двух или более циклично работающих фильтрах

Эта схема изображена на рис. 1.

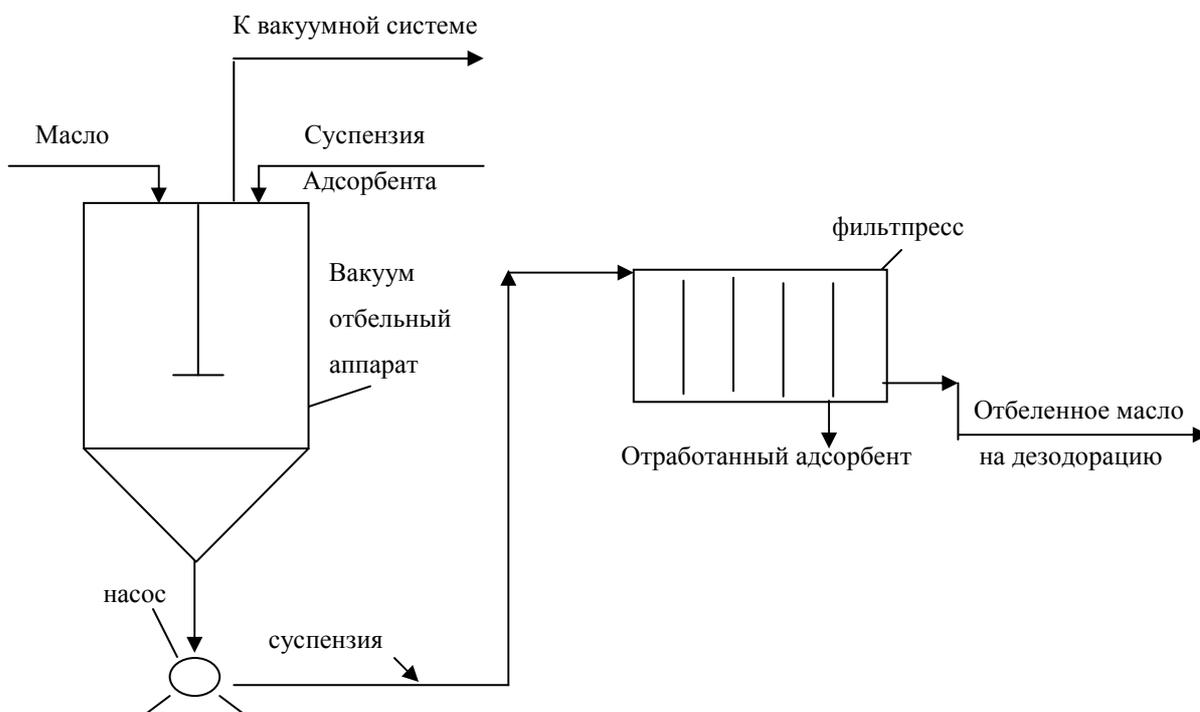


Рис.1. Традиционная схема отбели растительных масел

Нами разработана усовершенствованная схема отбели растительных масел включающая:

1. Приготовление первой партии концентрированной масляной суспензии адсорбента;

2. деаэрация и отбелка масла (первая стадия процесса);
3. отделение адсорбента от масла на двух или более циклично работающих фильтрах;
4. направление масла в промежуточный бак;
5. приготовление второй партии концентрированной масляной суспензии адсорбента;
5. Подача масла из промежуточного бака на вторичную отбелку (вторая стадия процесса);
6. отделение адсорбента от масла на двух или более циклично работающих фильтрах

Эта схема (рис.2) отличается от традиционной тем что отбеленное масло еще раз подвергается двухстадийной отбелке. При этом используется то же количество адсорбента, что и при традиционном методе. Адсорбент разделяется на две равные половины. Первая половина адсорбента используется на первой стадии отбелки. Вторая половина используется во второй стадии отбелки.



Рис. 2. Предлагается схема двухстадийной отбелки растительных масел

При отбелке масел по двухстадийному способу цветность масел снижается на 30...50 % (в зависимости от исходных показателей масел), чем при обычной отбелке. Достижение одинаковых результатов при обычной и двухстадийной отбелке имеет место при меньшем расходе адсорбента в предлагаемой схеме. Это означает:

1. Уменьшение расхода адсорбента.
2. Уменьшение потерь растительного масла.

При двух стадийной отбелки растительных масел используется весь потенциал адсорбента, что и приводит к более эффективному использованию адсорбента.

В таблице 4 мы увидим преимущество двух стадийной отбелки с использованием отбельной глины № 1.

Таблица 4

Преимущество двух стадийной отбелки с использованием  
отбельной глины № 1

№	Использование отбельной глины от массы масла (%)	Исходный цвет масла в кр.ед. при 35 желтых	Цвет масла при обычной отбелке кр.ед. при 35 желтых	Цвет масла при двух стадийной отбелке в кр.ед. при 35 желтых	Эффективность двух стадийной отбелки, %
1	1	19,2	15	13,1	45
2	1	16,6	12,7	11,0	43,5
3	1	12,9	9,4	8,2	34,3
4	1	8,7	5,8	4,9	31

В таблице 5 предоставлены данные отражающий преимущество двух стадийной отбелки с использованием отбельный глины № 2.

Таблица 5

Преимущество двух стадийной отбелки с использованием  
отбельный глины № 2

№	Использование отбельный глины от массы масла (%)	Исходный цвет масла в кр.ед. при 35 желтых	Цвет масла при обычной отбелке кр.ед. при 35 желтых	Цвет масла при двух стадийной отбелке в кр.ед. при 35 желтых	Эффективность двух стадийной отбелки, %
1	1	21,4	17,9	16,2	48,6
2	1	17,6	14,3	12,9	42,2
3	1	13,7	10,6	9,6	32,2
4	1	11,6	8,7	7,9	28

На рис.3 изображено изменение цветности масла при обычной и двух стадийной отбелки.

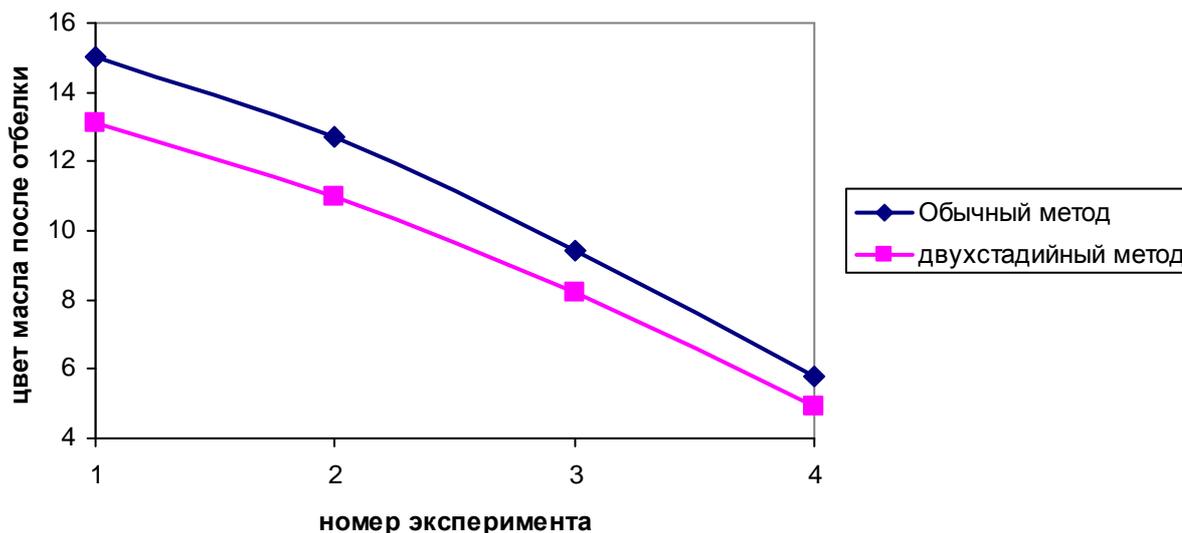


Рис.3. Изменение цветности масла при обычной и двух стадийная отбелка с использованием отбельной глины № 1.

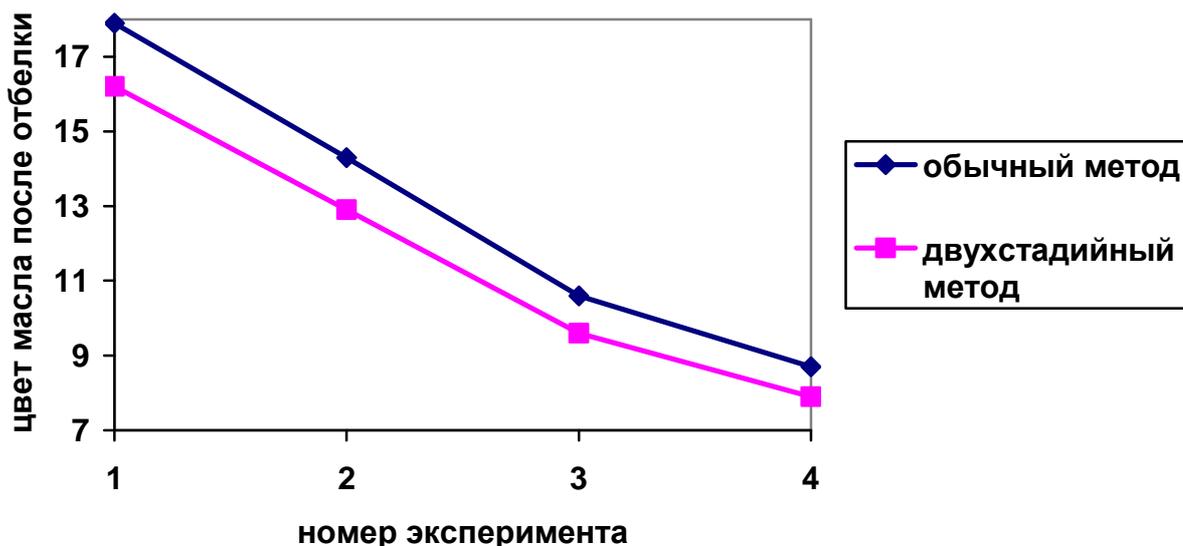


Рис.4. Изменение цветности масла при обычной и двух стадийная отбелка с использованием отбелочной глины № 2.

Известно, что подавляющее большинство промышленных адсорбентов содержит широкую гамму пор различного размера (рис.5).

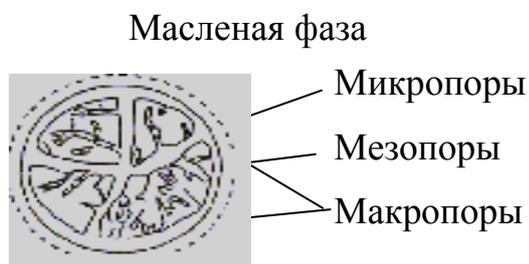


Рис. 5. Структура адсорбента.

В процессе отбелки сопутствующие примеси масел имеющие большие размеры заполняют макропоры адсорбента. Другие сопутствующие вещества с меньшими размерами не могут проникнуть в адсорбент из за заполненных макропор. Следовательно множество микропор и мезопор адсорбента не в полной мере используют свой адсорбционный потенциал. На рис.6 можно увидеть процесс заполнения макропор.

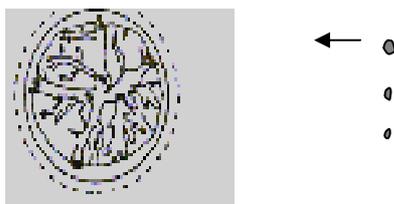


Рис. 6. Последовательное заполнение пор адсорбента

При двух стадийной отбелки также как и при обычной отбелке примеси с наибольшими размерами блокируют вход в мезо и микропоры. Вероятность заполнения макропор уменьшается на 50...60 %. Это связано с тем, что на первой стадии отбелки используется масло, которое содержит наибольшее количество сопутствующих веществ с большими размерами. На второй стадии отбелки их количество намного снижается, потому что они выводятся из состава масла первичным адсорбентом. Поэтому на второй стадии отбелки создаются условия для использования микро и мезопор с наибольшей эффективностью.

Вышеизложенное объясняет эффективность двухстадийной отбелки.

### 3.2. Получение адсорбента из рисовой лузги

Известно много способов получения адсорбента из рисовой лузги. Как указывалась в разделе 2.7., адсорбенты, полученные из рисовой лузги в различной степени снижают цветность растительных масел. Но нами разработан новый способ получения высокоактивного адсорбента из рисовой лузги.

Этот способ отличается тем, что полученный адсорбент имеет высокую адсорбционную способность. Отбеливающая способность полученного адсорбента при расходе 1 % от массы хлопкового нейтрализованного масла с начальной цветностью 12...20 % красных единиц при 35 желтых единиц в 13,5 см слое по Ловибонду не менее 40 %.

Техника получения адсорбента включает в себя следующие операции :

- первоначальное обугливание рисовой лузги при 300° С;

- измельчение адсорбента;
- выделение кремния из обугленной рисовой лузги при помощи щелочного раствора;
- промывка полученной массы рисовой лузги после щелочной обработки до нейтральной среды;
- обработка полученной массы после промывки с помощью растворов алюмокалиевых квасцов;
- термическая активация;
- измельчение адсорбента.

Эксперимент проводился в несколько этапах:

Эксперимент № 1.

1. Масса навески - 100 г рисовой лузги.
2. После обугливания при  $300^{\circ}\text{C}$  в течении двух час. получили обугленную рисовую лузгу в количестве 47,2 г., что составляет 47,2 %.
3. Обугленную рисовую лузгу измельчали. После измельчения из нее удаляли кремний при помощи 30-% ного водного раствора NaOH. Для этого полученную обугленную рисовую лузгу перемешивали с 300 мл водного раствора NaOH и оставляли для пропитки на 24 час.
4. После 24 часов отстаивания смесь промывали водой до нейтральной среды.
5. В полеченную массу добавляли раствор алюмокалиевых квасцов.
6. После этого полученный адсорбент термически активировали при  $350^{\circ}\text{C}$  без доступа кислорода в течении двух час.
7. Активированный адсорбент измельчали. Было получено 22,3 г. готового адсорбента, что составило 22,3 % от исходный массы рисовой лузги.

В таблице 6, рис. 7 показано влияние раствора алюмокалиевых растворов на осветляющую способность адсорбента.

Таблица 6.

Отбеливающая способность адсорбентов полученных при различном расходе алюмокалиевых квасцов.

Концентрация алюмокалиевого раствора %	Расход адсорбента на отбелку, % от массы масла	Исходная цветность масла при 35 желтых, кр. ед.	Цветность масла после отбелки при 35 желтых, кр. ед.	Отбеливающая способность адсорбента %
10	1	19,6	17,3	11,7
20	1	19,6	17,2	12,2
30	1	19,6	17,4	11,2
40	1	19,6	17,5	10,7

#### Эксперимент № 2.

1. Масса навески - 100 г рисовой лузги.
2. После обугливания при 300° С в течении двух час. получили обугленную рисовую лузгу в количестве 47,2 г., что составляет 47,2 %.
3. Обугленную рисовую лузгу измельчали. После измельчения из нее удаляли кремний при помощи 30-% ного водного раствора NaOH. Для этого полученную обугленную рисовую лузгу перемешивали с 300 мл водного раствора NaOH и оставляли для пропитки на 24 час.
4. После 24 часов отстаивания смесь промывали водой до нейтральной среды.
5. В полученную массу добавляли раствор алюмокалиевых квасцов.
6. После этого полученный адсорбент термически активировали при 500° С без доступа кислорода в течении двух час.
7. Полученный адсорбент измельчали. Получили 11,2 г. готового адсорбента, что составило 11,2 % от исходной массы рисовой лузги.

В таблице 7, и на рис.8 показано влияние расхода квасцов на отбеливающую способность адсорбентов с активацией при 500° С .

Таблица 7.

## Отбеливающая способность адсорбентов

Концентрация алюмокалиевого раствора %	Расход адсорбента на отбелку, % от массы масла	Исходная цветность масла при 35 желтых, кр. ед.	Цветность масла после отбелки при 35 желтых, кр. ед.	Отбеливающая способность адсорбента %
10	1	19,6	14,7	25
20	1	19,6	13,9	29
30	1	19,6	15,9	18,8
40	1	19,6	16,4	16,3

## Эксперимент № 3

1. Масса навески - 100 г рисовой лузги.
2. После обугливания при 300° С в течении двух час. получили обугленную рисовую лузгу в количестве 47,2 г., что составляет 47,2 %.
3. Обугленную рисовую лузгу измельчали. После измельчения из нее удаляли кремний при помощи 30-% ного водного раствора NaOH. Для этого полученную обугленную рисовую лузгу перемешивали с 300 мл водного раствора NaOH и оставляли для пропитки на 24 час.
4. После 24 часов отстаивания смесь промывали водой до нейтральной среды.
5. В полученную массу добавляли раствор алюмокалиевых квасцов.
6. Обогащенный квасцами адсорбент термически активировали при 800° С без доступа кислорода в течении двух час.
7. Адсорбент измельчали. Получили 2,8 г готового адсорбента, что составило 2,8 % от изначальной массы рисовой лузги.

В таблице 8, рис.9 показано влияние расхода квасцов на отбеливающую способность адсорбентов .

Таблица 8.

Отбеливающая способность адсорбентов прошедших термическую активацию при 800° С .

Концентрация алюмокалиевого раствора %	Расход адсорбента на отбелку, % от массы масла	Исходная цветность масла при 35 желтых, кр. ед.	Цветность масла после отбелки при 35 желтых, кр. ед.	Отбеливающая способность адсорбента %
10	1	19,6	12,3	37,2
20	1	19,6	11,2	42,8
30	1	19,6	12,9	34,1
40	1	19,6	13,1	33,1

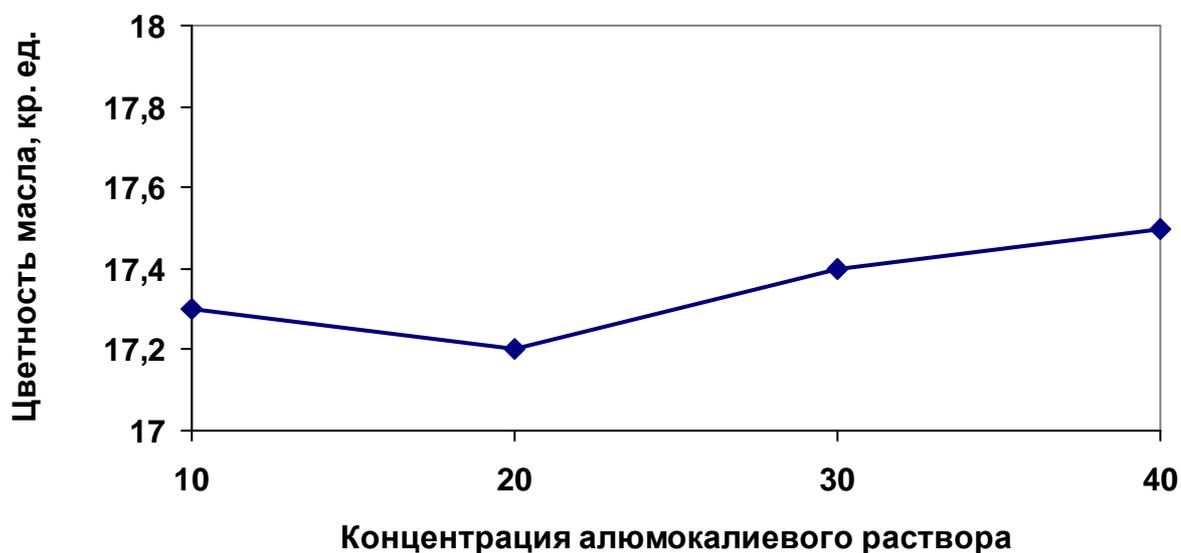


Рис. 7. Влияние количества алюмокалиевого раствора на активность адсорбента с последующей термической активацией при 350 °С.

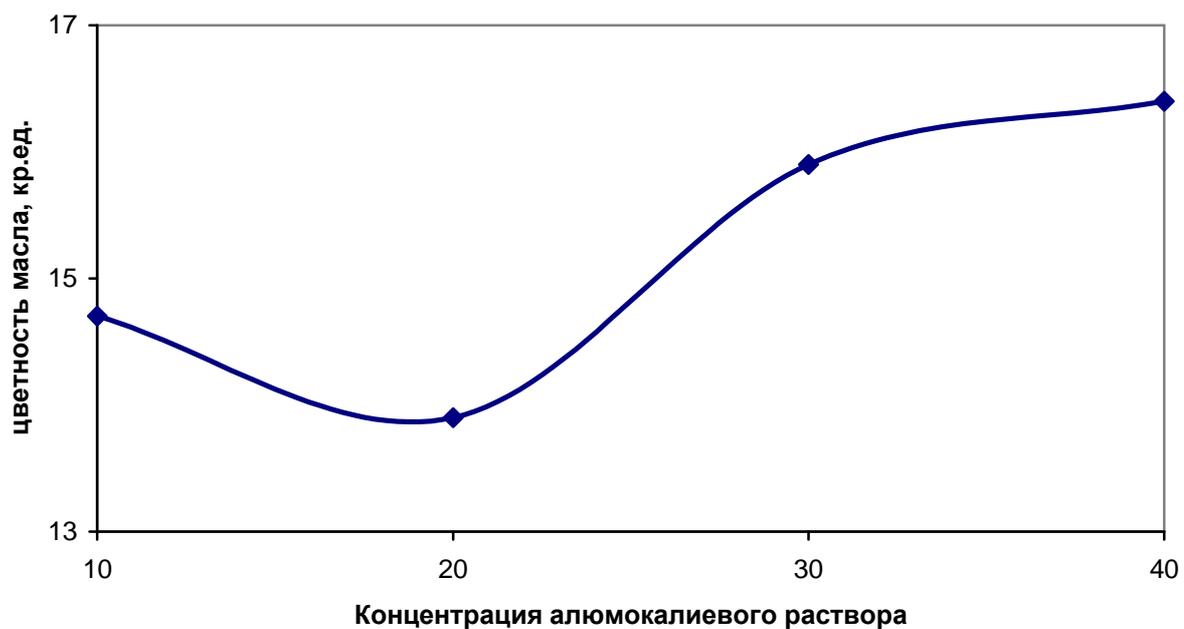


Рис. 8 Влияние количества алюмокалиевого раствора на активность адсорбента с последующей термической активацией при 500 °С

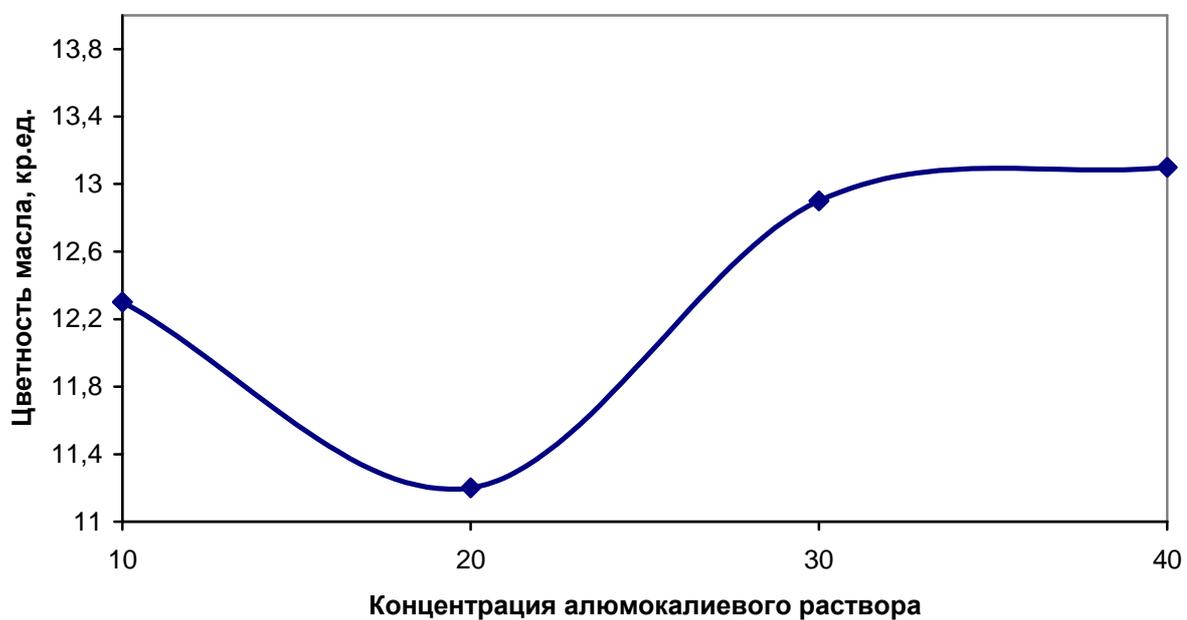


Рис. 9 Влияние количества алюмокалиевого раствора на активность адсорбента с последующей термической активацией при 800 °С

Из данных приведенных в таблицах 6... 8, и рисунков 7... 9 видно, что 20 % ный алюмокалиевый раствор наиболее эффективно повышает активность адсорбента чем другие концентрации. При термической активации повышение температуры также оказывает положительное влияние на активности адсорбента. Однако степень обугливания усиливается и понижается выход готового адсорбента.

### 3.3. Оценка экономической эффективности результатов исследования

#### А. Двухстадийная отбелка масла.

При получении одинаковых результатов при использования известного и предлагаемого двухстадийного методов отбелки растительных масел: экономится более 30 % отбелочной глины. Если принять маслосъемности адсорбента 100 %, потери масла также снижается на 30 %

Расчет произведен на рафинационный цех мощностью 80 т/сут.

Выход рафинированного масла принимаем 88 %, или 70,4 т/сут

Если учесть, что рабочие дни составляет 300 дней в год, то в год подвергается рафинации 24 тысяч т. скрого масла, а отбелке – 21,1 тыс. т.

Стоимость адсорбента и рафинированного масла:

- адсорбент - 1000 тыс. сум/т

- рафинированное масло - 900 тыс. сум/т

- при отбелки растительного масла используется около 1 % адсорбента от массы масла, а это составляет :  $21,1 \times 0,01 = 0,21$  тыс.т./г

- экономия адсорбента на 30 % от общего количества адсорбента, то

экономия адсорбента составляет  $210 \times 0,3 = 63$  т/г или

$63 \times 1000$  тыс.сум = 63 млн.сум/г.

- если учесть, что маслосъемность составляет 100 % от массы адсорбента, что составляет 63 т/г или  $63 \times 900$  тыс.сум = 56,7 млн.сум/г.

Всего доходы  $63 + 56,7 = 119,7$  млн. сум/г

Расходы:

- промежуточный бак 2 шт. стоимостью 1,5 млн. сум,  
амортизация 12 % -  $1,5 \times 2 \times 0,12 = 0,36$  млн. сум/г
  - фильтпресс 1 шт. стоимостью 30 млн.сум  
амортизация 12 % -  $30 \times 0,12 = 3,6$  млн.сум/г
  - насос 2 шт. стоимостью 300 тыс. сум,  
амортизация 12 % -  $0,3 \times 2 \times 0,12 = 0,072$  млн. сум/г
  - зарплата персонала; количество персонала 3 чел. С заработной платой 50 тыс. сум при коэффициенте 1,6 -  $3 \times 1,6 \times 50 \times 12 = 3$  млн. сум/г
  - прочие неучтенные расходы принимаем в размере 20 млн. сумов/г
- Всего расходы  $0,36 + 3,6 + 0,072 + 3 + 20 = 27,032$  млн.сум/г

Следовательно, ожидаемый экономический эффект от внедрения метода двухстадийной отбелки в производство составляет:

$$119,7 - 27,032 = 92,668 \text{ млн. сум/г}$$

или при доверительной вероятности 80 %

$$92,668 \times 0,8 = 74,13 \text{ млн. сум/г}$$

#### Б. Получения адсорбента из рисовой лузги.

Расчет произведен на переработку 1000 т рисовой лузги

Приняты:

- выход адсорбента 11,2 % от массы рисовой лузги или 112 т

Стоимость сырья, продуктов и вспомогательных материалов:

- рисовая лузга - 40 тыс. сум/т
- алюмокалиевые квасцы - 37 тыс. сум/т

Расходы:

- рисовая лузга - 40 млн.сум
- алюмокалиевые квасцы при расходе 120 кг/т рисовой лузги

$$0,12 \times 1000 \times 37 = 4,4 \text{ млн. сум}$$

- прочие неучтенные расходы принимаем в размере 20 млн. сумов

Всего затрат:  $40 + 4,4 + 20 = 64,4$  млн.сум

Себестоимость полученного адсорбента составляет:

$$64,6 / 122 = 0,57 \text{ млн.сум./т}$$

Если учесть что стоимость адсорбента около 1млн.сум/т, то получаем продукт стоимостью  $112 \times 1 = 112$  млн. сумов.

Следовательно, ожидаемый экономический эффект от переработки 1000 тн рисовой лузги составляет:  $112 - 64,4 = 47,6$  млн.сум

### 3.4 ВЫВОДЫ

На основе проведенных в диссертации научно-исследовательских работ:

- разработана и технологически обоснована технология двухстадийной отбелки растительных масел;
- разработана технология получения адсорбента из рисовой лузги;
- Ожидается эффективность от внедрения научных разработок в производство.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ литературных источников по проблеме снижения потерь при рафинации растительных масел и получения адсорбентов из растительного сырья.

2. Независимо от метода адсорбционной рафинации основной задачей, которую необходимо решить, является эффективное использование микро, мезо и макропор адсорбента.

В связи с этим, в диссертации разработан метод двух стадийной отбелки. Сущность способа состоит в учете степени заполнения пор адсорбированными веществами на основании предполагаемого механизма

3. Разработана технология получения адсорбента из рисовой лузги, которая включает в себя следующее;

- первоначальное обугливание рисовой лузги при 300° С в целях использования углеродной структуры;
- измельчение адсорбента;
- выделение из обугленной рисовой лузги кремния при помощи щелочного раствор;
- промывка полученной массы рисовой лузги после щелочной обработки до нейтральной среды;
- обработка полученной массы раствором алюмокалиевых квасцов;
- термическая активация;
- измельчение адсорбента.

4. Ожидается эффективность от внедрения двухстадийной отбелки растительных масел и получении адсорбента из рисовой лузги в производство.

## 5. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А.Каримов. Мыслить и работать по новому требованию времени. - Ташкент: Узбекистан. – 1997. – т. 5. – С. 147.
2. Арутюнян Н.С. Технология переработки жиров. //Агропромиздат – Москва. – 1985. – С. 10...13.
3. А.с. 11100 23999. МКИ С11В. Способ очистки растительных масел. /Меченков Г.П., Савов И.Б. – Оpubл. Б.И. – 25.12.79. №30.
4. Hein J.M. Физическая и химическая рафинация соевого масла. //Rev France corps gras. – 1981. – № 7...8 p.309...323.
5. Oil purification by adding hydrotatable phosphatides. //Английский патент с 5 №37643176, Оpubл. 25.02.81.
6. А.с. 905269 СССР МКИ С 11 В. Способ гидратации растительного масла. //Арутюнян К.С. и др. Краснодар политехнический институт. 27.11.79. – № 2874386128-13.
7. А.с. 1011681 СССР МКИ С 11 В. Способ гидратации растительных масел. /Арутюнян Н. Назарян Р.В. «Краснодарский политехнический институт» - Оpubл. в Б.И. – 1983. - № 4. 3/00.
8. А.с. 1065470 СССР МКИ С 11 В 3/07. Способ очистки растительных масел от трудно гидратирующих фосфатидов. /Аскинази А.И., Меламуд Н.Л. КПО МЖП. – Оpubл. в Б.И. – 1984. – №1.
9. Койфман Т.И. Смирнова Н.А. Способ очистки растительных масел.//Масложировая промышленность – НПО. – 1992.
10. Pan L.G., Comran A. A. Kinetic study of phospholipid extraction by degumming process in sunflower seed oil. //J. Amer. Oil. Chem. Soc. 2000. – 77. – № 12. – P. 1273...1276.
11. Hubert C., Ernest K., Krupp F. Способ обработки сырых растительных масел и жиров. //GMBH. – p. 23...29.
12. Watnabe Haruo. Methods for refining oil and fats. //Пат 4280962. США, Япония. МКИ С 11 В. 3106 260/424.

13. Forster Harper. Physical refining. // Amer. Oil. Chem. Soc. – 1983. v. 60 – № 2. – P. 265...271.

14. Овчаренко В. Нечаева А.З. Использование щелочи при непрерывной промывке нейтрализованного масла. //Харьковский политехнический институт. – 1983. У.С. Библиография 2 (Рукопись дел в Укр НИИТИ 20вк 1983 1177УК-Д83).

15. А.с. 10525 35 СССР МКИ С 11 В 3/06. Способ рафинации. //Ложенин В.К. Кудрин Ю. – Оpubл. Б.И. – 1983. – № 41.

16. Nash A.M. Frankel E.N. Degumming soybean oil from fresh and damaged beans with surface active compounds. //J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 1984. v 61 №5. P. 921...923.

17. А.с. 1112049 СССР. МКИ С11 В. 3102. Способ нейтрализации масел и жиров. /Арутюнян М.С. Назарян Р.В. Нориева Е.А. Краснодарский политехнический институт. Оpubл. – 1984. – № 33.

18. Овчаренко В.Е., Бобенко. Увеличение выхода нейтрализованных масел. //Масложировая промышленность. – 1985. – № 4. – С. 11...12.

19. Дементий В.П. Гладкая Р.Ф. Способ очистки масел и жиров. А.С 1174468 СССР, заявк. 14.12.83 в Б.И. – 1985. – №31. МКИ С 11 В 3104.

20. А.с. 1247739 СССР МКИ С 11 В 3101. Способ рафинации растительных масел. /Арутюнян Н.С. Тарабаричева Л.А. Корнена Е.П. Краснодарский политехнический институт. Оpubл. в Б.И. – 1985. 3/12.

21. Мгебришвили Т.В., Мартовщук. Повышение эффективности рафинации трудно-рафинируемого хлопкового масла. //Масложировая промышленность. – 1987. № 8. – С. 13...17.

22. А.с. 1294820 СССР. МКИ С 11 В 3/06. Способ очистки хлопкового масла. /Арутюнян Н.С., Шведов И.В., Назарян В.М. Краснодарский политехнический институт. Оpubл. в БИ – 1987. – № 9.

23. А.с. 1312090 СССР. МКИ 111 В3/00. Способ рафинации растительных масел. //Сирадзе М. П. Белова А.Б. – Масложиртабакпром. Оpubл. в БИ. – 1987. – № 19.

24. Артиков А.А., Насиров Х.Э. Вредные примеси хлопкового масла и способы их удаления. //Комплексная переработка сырья и пищевая промышленность. –Ташкент. – 1988. – С. 45...48.

25. Balieer Z. Physical refining advantages and limits for soft oils. //Fat science. – 1983. Procter. 160-th ISF Congress Budapest. – 1985. - P. 393...403.

26. Пат 2174999 Россия МПК. //Учебно – научно – производственная фирма «Липиды» Герасименко Е.О., Бутина Е.А., Сердюк Л.М. Оpubл. 20.10.2001.

27. Nitrogen bubble refining of sunflower oil in shallow pools. //J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 2001. – v. 78. – № 4. – P. 381...385.

28. Кийомидзу Ясухико., Хамадзима Марго. Получения масел и жиров без мыльного запаха и вкуса. // Япония заявка кл.в 09к 15/34 А23 Д5/00 № 55-145789 заявка 02.05.79 № 5453360. Оpubл. – 13.11.80.

29. Семенова Д.У. Удаления мыла из нейтрализованных масел и жиров. //Масложировая промышленность. – 1983. – № 9. – С. 16...17.

30. Овчаренко В.Е. Удаление мыла из нейтрализованных масел. 1981 №3 стр.30-31.

31. Zsehau W. Update on edible bleaching . //J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 1985. – № 4. – P. 619.

32. Сирадзе М.Р. Волошская С.К. Отбеливание хлопкового масла отечественными адсорбентами. //Масложировая промышленность. – 1984. – № 12. – С. 14...16.

33. Гаффуров. Р.Г. Курбанбаева Т. Кислотные и осветляющие свойства глины Дурман. //Изв. вузов ПИИ технологии. – 1981. – № 3. – С. 36...39.

34. Рослякова Л.В. Березина Н.П. Влияние модифицированных бентонитов на адсорбционную очистку масел. //Физико-химические исследования синтетических и природных соединений. – Самарканд. – 1980. – С. 25...33.

35. А.с. 9253993 СССР МКИ С 11 В 3/00. Способ рафинации хлопкового масла. //Ганиев А. Попова В.И. Султанов А. Среднеазиатский научный и проектный институт пищевой промышленности. Оpubл. БИ – 1986. – № 32.
36. Елеция К.П. Орехова С.В. Адсорбционное извлечение пигментов рапсового масла и изучения их состава. //Изв-е вузов пищевой технологии. – 1987. – № 6. – С. 106...109.
37. Сабурова Н.П. Адсорбция каротиноидов из растительных масел активным углем. //Пищевая промышленность. – 1988. – № 5 – С. 32...34.
38. Собурова Н.П. Ключкин В.В. Исследование сорбции пигментов из растительных масел активными углями. //Интенсификация процессов и управление пищевым производством. – Петербург. – 1991. - С. 27...31.
39. Сапарова О.О., Оразмуродов А.О., Мухамедкулиев А.С. Регулирование адсорбционного отбеливающих свойств алюмосиликатов. //Извещение Академии Наук Узбекистана Технология химии и геологии – 1988. – № 4. - С. 78...82.
40. Пат. 4325836 США № 116948 МКИ С 11 В 01.2.20/12. Адсорбенты для масел и жиров. /Шибато Кого. Оpubл. – 20.04.82. НИИ 252/455R.
41. Пат 4443379. С11 В 3100. Solid bleaching composition for edible oils. /США №358995 Taylor Dennis R. С09 F5/10 НИИ 260/427.
42. Пат 4499196. Adsorbents deacidifier for oily substances. / США. Yuki Etsuji. – Оpubл. – 12.02.85. – № 482778.
43. Utilization de TRISYL dans le raffinage. Применение трисила для очистки пищевых масел. – Франция. – 1992.
44. Baki K. Kuvu M. Bleaching of alkali-refined vegetable oils with clays minerals. /J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1992. – v. 69. – № 3. – P. 232...236.
45. Шведов И.В. Назарян Р. Сорбционная очистка хлопкового масла в мисцелле. //Масложировая промышленность. – 1983. – № 11. - С. 19...21.
46. Пат 4734226 США МКИ С 11 В 3/10 С11 В 3/04. Method for refining glyceride oils using acid treated amorphous silica. Parcer Perry №823217. Оpubл. – 29.03.88. НИИ 260/420.

47. Tanin S. Bleaching of cottonseed and sunflower oils by active carbons obtained from rice hull. //Chin Actu. Turc. – 1988. - № 1. – P. 209...219.
48. Proctor A. Phospholipid adsorption on rice hull ash from soy oil miscella. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1992. – v. 69. - № 10. – P. 1049...1050.
49. Rossi M. Gianazza M. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. //J. Amer. Oil Chem. Soc. –2001. – v.78. - № 10. P. 1051...1055.
50. Proctor A. Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1997. – v. 74. – № 6. P. 685...692.
51. Mathias M. Structure and performance of soy hull carbon adsorbents as effected by pyrolysis temperature. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1998. – v. 75. – № 5. – P. 615...621.
52. Highly activated carbon from caustic digestion of rice hull ash and method. Пат. США Agrotech. Inc. Stephens Douglas. Оpubл. – 05.09.2000 г.
53. Пат Россия /МПК. Способ получения сорбента. //Савсатова Людмила Юрьевна. Оpubл. 20.08.2001.
54. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. //«Химия». – Ленинград. – 1972. – 57 с.
55. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. //Гостройиздат. – Москва. – 1959. – 288 с.
56. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Силикагель, его строение и химические свойства. //Госхимиздат. – Л.: – 1963. – 96 с.
57. Бурушкина Т. Н. Диссертация. Киев. Институт физ.хим. им. Л.В. Писаржевского, 1968.
58. Будкевич Г.Б. и др. //Изв. АН СССР. Серия хим. – 1968. – № 3 – С. 467...474.
59. Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. //ОНТИ. – Ленинград. - СССР НКТП. – 1937. - 378 с.
60. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. //«Наука». – Л.: – 1968. 158 с.

61. Пигузова Л.И. Высококремнеземные цеолиты и их применения в нефтепереработке и нефтехимии. //«Химия». – Москва. – 1974. 172 с.
62. Fornwalt H.J., Helbig W. A., Brit. Chem. Eng. – 1963. – v.8. – № 8. P. 546...550.
63. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. //«Химия». – Москва. – 1976. – С. 82...132.
64. J.A. Amick, J.Elrcetrochem. Soc 1982, p 129,864.
65. С.Н. Kim Development of Water treatment Product Annual Report, Korea Institute of Energe, Taejon, 1997.
66. Y.S. Ko A study of the preparation and Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Korean Rice Hull University Incheon 1993.
67. Highly activated carbon from caystic digestion of rice hull ash and method. /Пат. США Agrotech. Inc/ Stephens Douglas. Оpubл. 05.09.2000 г.
68. Proctor A., Clark P.C. and Parcer C.A. Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1995. – v. 72. - № 4. – P. 459...462.
69. Proctor A. Phospholipid adsorption on rice hull ash from soy oil miscella. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1992. – v. 69. № 10. – P. 1049...1050.
70. Proctor A. and Sevugan P. Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash. //J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1990. – v. 67. № 1. – P. 15...18.