

**ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Факультет інженерно-технологічний**  
**Кафедра загальнотехнічних дисциплін**

Пояснювальна записка  
до *дипломної роботи* на здобуття  
ступеня вищої освіти «магістр»  
на тему: «Удосконалення технологічного процесу очищення  
соняшникової олії»

Виконав: здобувач вищої освіти за  
освітньо-професійною програмою  
Технології і засоби механізації  
сільськогосподарського виробництва  
спеціальності 208 Агроінженерія  
ступеня вищої освіти «*магістр*» групи 1  
Богдан Валерій Віталійович  
Керівник: Овсієнко Ю. І.  
Рецензент: Келемеш А. О.

**Полтава – 2021 року**

## ВСТУП

Адсорбційні методи очищення і розділення газоподібних і рідких сумішей використовується практично у всіх областях науки і техніки. У переробній промисловості широке застосування знаходить адсорбційне рафінування (вибілювання).

Ефективне вибілювання є найважливішим етапом в переробці рослинної олії. Саме тому зі всіх інших стадій рафінування стадія вибілювання має найважливіше значення для забезпечення якості продукту [1]. Зменшення кольоровості найбільш очевидний результат вибілювання харчових олій, але видалення незначних домішок дуже важливе в забезпеченні у кінцевого продукту прийняттого смаку, характеристик старіння і окислювальної стабільності.

Адсорбційне вибілювання також видаляє домішки, які діють як отрути каталізатора на стадії гідрогенізації.

За допомогою адсорбційного вибілювання віддаляються фосфоліпіди, що не гідратуються. Останні стійкі до дії реагентів під час попередніх стадій гідратації і лужної нейтралізації. Стадія вибілювання є критичною для забезпечення достатньо низького вмісту фосфору у вибіленій олії, з метою зниження до мінімуму його негативного ефекту на подальших стадіях рафінування (дезодорації) і гідрогенізації. Якщо фосфоліпіди, що залишилися в олії після вибілювання, істотно перевищують рівень, вони можуть сприяти значному потемнінню олії після дезодорації і його невідповідності вимогам стандарту на смак [2].

Натрієві солі жирних кислот (мила), що утворюються в процесі нейтралізації, залишаються в олії, можуть негативно впливати на процес гідрогенізації, і стабільності дезодорованої олії до окислення.

У зв'язку з цим набуває актуальності задача розробки високоефективних енергозберігаючих процесів очищення олії.

Мета досліджень полягає в теоретичному обґрунтуванні і розробці технологічного процесу очищення олії адсорбентом на основі рослинних компонентів.

Об'єкт досліджень – технологічний процес очищення рослинної олії адсорбентом на основі соняшникового лушпиння.

Предмет досліджень – рослинна олія, адсорбент на основі соняшникового лушпиння.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- визначити напрямки удосконалення процесу адсорбційного очищення та обґрунтувати вибір адсорбенту;
- розробити лабораторну установку отримання адсорбенту на основі лушпиння;
- виконати теоретичний аналіз кінетики очищення соняшникової олії адсорбентом на основі соняшникового лушпиння;
- дослідити зміни характеристик олії в результаті її очищення адсорбентом;
- запропонувати заходи для покращення охорони праці та захисту навколишнього середовища від шкідливих факторів виробництва;
- оцінити економічний ефект від впровадження технологічного процесу адсорбційного очищення олії.

## 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ВИБІР НАПРЯМУ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 1.1. Сучасні технології адсорбційного очищення

В переробній промисловості приділяється значна увага адсорбційній обробці олії як засобу зниження продуктів первинного окислення, вимірюваних пероксидним числом, і продуктів вторинного окислення, вимірюваних анізодоновим числом. Саме продукти вторинного окислення викликають наявність в олії небажаного запаху і поганих смакових якостей [3].

Кількість адсорбенту, що використовується при вибілюванні, в основному, залежить від вмісту продуктів окислення в олії. При цьому пероксидне число вибіленої олії можна зменшити до нуля.

Всупереч думці ряду дослідників [4], дезодорація не видаляє повністю небажані продукти окислення, оскільки деякі з них знаходяться в нелетучому стані за нормальних умов процесу. При термічному розпаді гідропероксидів утворюються вторинні продукти окислення (альдегіди, кетон), які сприяють подальшому окисленню олії. Отже, при подальшому зберіганні олії відбувається збільшення швидкості окислення, що погіршує стабільність органолептичних показників готової олії.

Процес адсорбційного рафінування рослинних олій здійснюється різними методами і схемами:

- перколяційний метод;
- «прес-вибілювання» (вибілювання в шарі адсорбенту);
- періодичний метод з розділенням фаз на рамних фільтр - пресах;
- безперервний метод з розділенням фаз на механізованих фільтрах.

Перколяційний метод - це процес повільної фільтрації через високий вертикальний шар адсорбенту з певним значенням гранулометричного складу зерен (при співвідношенні діаметру перколяційної колонки до висоти

1:10, 1:20). Даний метод, як правило, при правильно підбраному сорбенті дає високий ступінь очищення і найменшу витрату адсорбенту.

З метою скорочення дозування адсорбенту використовується метод «прес-віблювання» (віблювання в шарі сорбенту). Віблювання в укладеному шарі - це безперервне додавання адсорбенту, зокрема силікагелю «Трисіл», з подальшою фільтрацією через покриті шаром вібильної глини фільтрувальні перегородки [5]. Цей спосіб не дає необхідного ступеня очищення олії, оскільки контакт олії і вібильної глини, нанесеної на перегородки фільтрів, короткочасний і недостатній для адсорбції домішок.

В даний час на вітчизняних підприємствах застосовується періодична технологія, при якій контакт олії з адсорбентом здійснюється у вакуум вібильних апаратах, що володіють невисокою одиничною потужністю [5,6].

Для більшого захисту олії від окислення періодичне віблювання проводиться під вакуумом. З метою відділення фільтрованого осаду від олії застосовуються рамні фільтр-преси з ручним вивантаженням осаду. В даний час фірмою «Emzet» (Чехія) розроблені камерні фільтри, всі процеси в яких механізовані і автоматизовані [7].

Апаратне оформлення процесів віблювання і відділення відпрацьованого адсорбенту при переході від періодичних до безперервних систем зазнає великі конструктивні зміни. Є ряд установок, що безперервно діють, для віблювання олій («Крупп», «Тетра-Лаваль», «Де Смет», «Альфа-Лаваль») і безперервні фільтри з механічним вивантаженням осаду фірм «Локхем», «Фунда», «Ніагара» [7].

Адсорбційна обробка рафінованих олій на безперервній автоматичній лінії включає наступні стадії: приготування суспензії вібильної глини; нагрівання суспензії до необхідної температури; віблювання олії; фільтрацію суспензії; охолодження готового продукту [8].

Використання безперервних ліній має ряд переваг перед періодичними:

- виключається час на завантаження і вивантаження вибільного апарату;
- контролюється час контакту олії і адсорбенту (15-20 хв.) (у періодичному вибілюванні контактний час збільшується на період часу, необхідний для фільтрації суспензії):
- є можливість використання рекуперації теплоти з метою економії енергії;
- ефективний захист олії від окислення за рахунок деаерації розпилюванням олії в безперервний вакуум вибільний апарат;
- використання різних конструкцій герметичних фільтрів з механізованим вивантаженням осаду.

Безперервні схеми вибілювання олії в майбутньому повинні замінити періодичні методи, що використовуються в даний час.

## **1.2. Структура і властивості адсорбентів, що використовуються для очищення олії**

Основний чинник ефективного очищення - це адсорбент, що використовується. Практично є 4 типи адсорбентів, що використовуються в переробній промисловості:

- активоване вугілля;
- силікагелі («Трісил», аеросилів і ін.);
- активовані природні адсорбенти;
- неактивовані природні адсорбенти.

Основні вимоги, що пред'являються до адсорбентів:

- висока адсорбційна активність по відношенню до супутніх речовин і домішок;
- мінімальна олієємкість;
- розвинена поверхня (пористість) і значна кількість активних центрів;

- хороша фільтрованість суспензії “олія-адсорбент”;
- індиферентність адсорбенту по відношенню до ацилгліцеринів олії;
- біологічна і токсична інертність для людини.

Активоване вугілля має гідрофобну поверхню і добре розвинену структуру. Було досліджено велику кількість вугілля, що промислово випускалося, які розрізняються пористою структурою, питомою поверхнею, дисперсністю і хімічною природою поверхні [9]. Активоване вугілля проявляє високу адсорбційну здатність по відношенню до молекул пігментів. При цьому встановлено, що молекули пігментів можуть концентруватися на поверхні вугілля у формі поверхневих агрегатів (міцел). Недоліком методу обробки олій активованим вугіллям є: велика маслоємкість вугілля, що спричиняє за собою збільшення витрат олії, прохід дрібнодисперсних частинок вугілля через фільтрувальну перегородку; фільтрувальний осад не знаходить якого-небудь застосування. Крім того, активоване вугілля дуже дорогий і дефіцитний продукт і його використання в адсорбційному очищенні приводить до зростання собівартості олії.

Силікагель “Трісил” синтетично отриманий аморфний продукт, спеціально розроблений для адсорбції полярних домішок з гліцеридів.

Дослідження, проведені за визначенням адсорбційної здатності силікагелю “Трісил”, показали його високу адсорбційну здатність по відношенню до мила, фосфатидам і металам [10]. Використання силікагелю дає можливість збільшити вихід олії після процесу адсорбційної обробки за рахунок меншого введення вибільної землі. Проте силікагелі дорогі і дефіцитні адсорбенти, що обмежує їх використання для вибілювання олій.

Для вибілювання рослинних олій, як адсорбенти, використовуються природні алюмосилікати активовані кислотою. Їх отримують з бентонітів за допомогою обробки різними мінеральними кислотами. Обробка бентоніту мінеральними кислотами дає модифікований продукт з великою площею поверхні, який володіє підвищеною адсорбційною і каталітичною здатністю

[11]. Відносна простота їх активування і доступність є перевагами цих адсорбентів.

У США отримали застосування глини, активовані кислотою. У 80-х роках були здійснені глобальні зміни у виробництві і застосуванні вибільної глини в процесі адсорбційного рафінування. Для забезпечення випуску якісної олії була проведена загальна модернізація заводів рафінувань, яка привела до підвищення уваги процесу вибілювання. Застосування активованої глини привело до зниження витрат олії при обробці у зв'язку з меншою кількістю використовуваної глини. Активовані глини відомі різних сортів з різним ступенем активації, серед них “Філтрол 54”, “Філтрол 105” та ін. [11].

За кордоном великий попит мають вибільні землі “Тонсил” (фірма “Sud-Chemie AG”), “Фулмонт” (фірма “Лейпоурт”), “Nobelin FF” (Словаччина). Ці глини представлені в основному на вітчизняному ринку.

Вибір адсорбенту залежить від трьох чинників: вартість, активність і втрати олії.

### **1.3. Склад і властивості деяких супутніх речовин і домішок рослинних олій**

Отримані з олійного насіння рослинні олії є складною багатокомпонентною системою, до складу якої входять ацилгліцерини і супутні речовини.

Не всі супутні речовини небажані в олії. Наприклад, стероли, токофероли, вітаміни, фосфоліпіди є цінними харчовими компонентами і бажані в олії і продуктах, призначених для харчових і кормових цілей. Проте ряд домішок погіршує цінність олій як товарного продукту, а також погіршує технологічні властивості олій і тому відділяються при рафінуванні.

До речовин, що видаляються в процесі адсорбційного рафінування відносяться: фосфоліпіди, фарбувальні речовини (каротиноїди, хлорофіли), залишкове мило, продукти первинного і вторинного окислення, метали.

До теперішнього часу накопичений великий промисловий досвід по гідратації рослинних олій, який показує, що частка фосфору, що залишається в соняшниковій олії після гідратації, складає 0,010-0,020%  $P_2O_5$  [12].

Для виявлення особливостей хімічної будови молекул окремих груп фосфоліпідів, що гідратуються і не гідратуються, досліджувався жирно-кислотний склад, вміст металів та ін. [12].

Жирно-кислотний склад фосфоліпідів, що не гідратується, відрізняється від жирно-кислотного складу що гідратується вищим вмістом насичених кислот. Така закономірність корелює з вищим вмістом двовалентних металів у фосфоліпідах, що не гідратуються, в порівнянні з тими, що гідратуються. Якісний склад металів фракцій фосфоліпідів, що гідратуються і не гідратуються, представлений калієм, натрієм, кальцієм, магнієм, міддю, залізом і алюмінієм. Вміст металів у фракції фосфоліпідів, що не гідратується, в 4-5 разів вище, ніж вміст металів у фракції, що гідратується.

Окремі групи фосфоліпідів, що не гідратуються, мають складніший хімічний склад і будову в порівнянні з відповідними групами фосфоліпідів, що гідратуються, що і обумовлює особливості стану негідратованих фосфоліпідів в олії.

Фосфоліпіди легко окислюються киснем повітря, сильно темніючи при цьому. Потемніння відбувається особливо інтенсивно за наявності заліза. Фосфатіди здатні утворювати молекулярні з'єднання з великим числом речовин органічного і неорганічного походження, такими, наприклад, як білки, вуглеводи, кухонна сіль і ін. За рахунок комплексоутворення, а також вільної валентності їх фосфатної групи, здатної реагувати з оксидами, фосфоліпіди разом з милом служать основною причиною невеликої зольності жиру (в межах декількох десятих відсотка). Видалення з жирів

фосфоліпідів, наприклад, шляхом гідратації, різко знижує його зольність (вона стає нижчою 0,05%).

Залишковим милом є натрієві солі жирних кислот і здатні руйнуватися при дії на них кислот.

У оліях при тривалому зберіганні і при доступі повітря відбуваються окислювальні перетворення. Утворенню пероксидних з'єднань в оліях передують поява активних валентно-ненасичених радикалів. Останні, вступаючи в з'єднання з молекулярним киснем, утворюють пероксидні радикали, які надалі, реагуючи з неграничними жирними кислотами, переходять в гідропероксиди і дають початок новим радикалам [13].

При низьких температурах процес окислення розвивається поступово і швидкість його в початковий період мала, що відповідає так званому індукційному періоду. Потім, у міру накопичення ланцюгів активних радикалів, що розгалужуються, процес окислення прискорюється, досягає максимуму і, у зв'язку з витрачанням неокисленої речовини, знову сповільнюється [14].

При розпаді пероксидних з'єднань виникають і накопичуються термостабільні вторинні продукти окислення. До з'єднань, відомості про яких необхідні для пояснення про ступінь і напрям окислювальних перетворень, відносять, крім гідропероксидів, пероксидів епоксидних з'єднань, різні карбонільні і карбоксильні з'єднання, полімери і сополімери. Процес розкладання пероксидів залежно від температурного режиму може протікати по різному: у одних випадках може переважати накопичення моно- і діепоксидів, в інших карбонільних похідних моно- або поліоксикислот. Все це може супроводжуватися накопиченням продуктів полімеризації.

При окисленні ненасичених жирних кислот можуть утворюватися ізомерні гідропероксиди, з якими можуть відбуватися перетворення продуктів, що містять альдегідну групу. Ізомеризація пероксидного радикала ненасичених кислот може приводити до утворення циклічних пероксидів. У

присутності деяких речовин, що специфічно діють, окислення олій може бути прискорене.

Найбільш важливими прискорювачами окислення жирів можна вважати з'єднання металів змінної валентності. Вони беруть участь у всіх стадіях ланцюгової реакції окислення. Проте прискорення процесу окислення зв'язане переважно за участю металів змінної валентності.

Домішки металів (особливе залізо і мідь), які діють як каталізатори окислення олії, можуть робити негативний вплив на олію навіть при дуже низькому їх вмісті [15].

Кольоровість олій обумовлена присутністю цілого ряду пігментів, перехідних в масло в процесі олієдобування.

Пігментний склад рослинних олій розрізняється за вмістом окремих видів фарбувальних речовин. Основні пігменти рослинних олій це хлорофіл (зелений) і каротиноїди (оранжевий). Жовті і червоні відтінки забарвлення рослинних жирів залежать від вмісту в них каротиноїдів. Зелені відтінки обумовлюються присутністю хлорофілів.

Так, пігментний склад соняшnikової олії складається з каротиноїдів, здатних руйнуватися при високій температурі, відновлюватися воднем при гідратації або окислюватися під дією кисню повітря.

Дослідження ряду авторів дозволили з'ясувати структуру цих речовин [16]. Пігменти групи каротину - це фарбувальні речовини, що охоплюють всю гамму відтінків від жовтого до червоного. Вони підрозділяються на 2 групи залежно від наявності в молекулі кисню. До тих, що не містять кисень відносяться лікопін і каротин. До каротиноїдів відносять лютеїн, деоксантин та ін. Кисень входить до складу гідроксильних або альдегідних груп.

Особливо сильне руйнування каротиноїдів відбувається в процесі термообробки. При нагріванні до 188°C відбувається термічна дисоціація каротину, що супроводжується утворенням толуолу.

Значна деструкція, супроводжувача утворення нефарбованих похідних каротиноїдів, відбувається в результаті окислювальних перетворень

каротиноїдів [17]. Каротиноїди містяться в дуже невеликих кількостях у всьому олійному насінні. Так, наприклад, в ядрі соняшникового насіння виявлене 0,155... 0,1909 мг каротиноїдів на 100 г абсолютно сухого ядра.

Пігмент листя рослин хлорофілом є суміш двох твердих речовин. Одна з цих речовин забарвлена в синьо-зелений колір, інша - в ясно-зелений.

Вміст хлорофілу в олії невеликий і залежить від умов вилучення олій з олійної сировини. Соняшникова олія хлорофілу не містить. Хлорофіли також окислюються, і їх присутність веде до появи продуктів, небажаних в олії [17].

#### **1.4. Склад і властивості відходів при рафінуванні олії**

Порівняно проста хімічна реакція нейтралізації жиру протікає в досить складних умовах. Це визначається гетерогенністю середовища, властивостями мила, що утворюється, і присутністю в жирі деяких інших речовин, що володіють поверхнево-активними властивостями і що впливають на хід процесу. Швидкість нейтралізації жирів водними розчинами лугу збільшується при підвищенні кислотності жиру і концентрації розчину лугу, збільшенні дисперсності крапель розчину лугу, що вводиться в жир (збільшується поверхня їх контакту), і при підвищенні температури жиру і лугу.

Лужне рафінування протікає в декілька стадій. При попаданні краплі розчину лугу в жир за рахунок реакції її з жирними кислотами на поверхні краплі утворюється якнайтонша мильна плівка. Під впливом опору олії руху такої краплі мильна плівка спочатку зрушується убік, протилежний руху краплі, а потім відривається від неї. У момент відриву плівка утворює мішечок, усередині якого міститься та, що не встигла прореагувати частину лугу і невелику кількість жиру. У міру зрушення і відриву плівки на поверхні краплі лугу, що оголюється, утворюється нова мильна плівка, яка потім відривається так само, як і перша. Укладений в мішечках, що відірвалися,

розчин лугу обмилює жир, що знаходиться там. Так продовжується доти, поки не буде витрачений весь луг [11,12].

При русі крізь товщу жиру униз або стикаючись в процесі перемішування, мильні плівки злипаються, утворюючи рихлі пластівці, в просторі між якими механічно включений нейтральний жир. Осідаючи на дно апарату, ці пластівці утворюють масу соапстока.

Таким чином, в соапстоку містяться: мило, нейтральний жир, зосереджені домішки і продукти їх перетворень під впливом лугу, а також невелика кількість вільного лугу і вода. Нейтральний жир в соапстоку знаходиться в трьох видах: у стінках зв'язаного розчину в милі; усередині мильного мішечка, куди він потрапив у момент відриву плівки від краплі лугу; механічно захоплений між плівками при їх агрегації в пластівці.

Хід процесу і формування структури соапстока при лужному рафінуванні залежать від ряду умов: температури жиру, вмісту в нім домішок, особливо таких, які володіють поверхневою активністю (фосфоліпіди, білки та ін.), від концентрації і температури розчину лугу і умов ведення реакції.

З підвищенням температури жиру величина і кількість плівок соапстока, що відриваються від краплі лугу, зменшуються, а швидкість опускання самої краплі в шарі жиру збільшується унаслідок зниження його в'язкості. Одночасно підвищується можливість обмилення нейтрального жиру.

При нижчих температурах утворюються крупні агреговані, складні по структурі системи жир-соапсток-вода, стабілізовані білковим комплексом. Чим більше поверхнево-активних речовин входить в структуру мильних плівок, тим вище їх міцність, здібність до емульгування і до зв'язаного розчинення в них нейтрального жиру.

З підвищенням температури розчину лугу швидкість опускання краплі падає за рахунок зменшення різниці в щільності олії і лугу, а із збільшенням концентрації розчину лугів швидкість осідання краплі зростає.

Швидкість руху краплі лугу в жирі має велике практичне значення. Сповільнений рух, дозволяє краще використовувати поверхню краплі лугу і витратити її повністю для скріплення жирних кислот до того, як вона осіде на дно апарату. Проте це справедливо тільки в тому випадку, якщо продукти реакції мильні плівки швидко відводяться з поверхні краплі лугу, звільняючи її для контакту з новими молекулами вільних жирних кислот. Інакше луг обмилюватиме нейтральний жир.

Якнайкращі умови для повного використання лугу і мінімального обмилення нейтрального жиру забезпечуються в безперервних схемах лужного рафінування. При періодично працюючій апаратурі слабкі розчини лугу кращі, оскільки при цьому відведення плівок мила, що утворюються, відбувається достатньо швидко. Ефективність лужного рафінування жирів залежить також від розмірів крапель розчину лугу. Дрібні краплі лугу, взаємодіючи з жирними кислотами, утворюють розвинену поверхню мильних плівок, що володіють відомою адсорбційною здатністю по відношенню до різноманітних домішок, зокрема до деяких фарбувальних речовин, унаслідок чого жир краще освітлюється [13].

Після закінчення деякого часу, коли процес адсорбції домішок закінчений, необхідно створити умови для укрупнення пластівців соапстока, що утворилися, з метою прискорення його відділення від жиру. Це досягається перемішуванням, іноді з одночасним підвищенням температури реакційної маси.

Дрібні краплі лугу кращі, ніж великі, ще і тому, що вони мають велику відносну поверхню контакту з жиром, повільніше осідають на дно і створюють менш крупні мішечки, усередину яких при відриві їх з поверхні краплі потрапляє менша кількість нейтрального жиру і розчину лугу. Це підвищує вихід рафінованого жиру.

Формування соапстока не закінчується в процесі взаємодії реагуючих речовин з лугом і мильними плівками, що утворилися. Усередині цих плівок після їх осадження на дно апарату, в результаті фізико-хімічних процесів, що

відбуваються, спостерігаються різні перетворення. Частина плівок під дією води і вільного лугу набухає, що утворилися раніше навколо них, оболонки гідратів руйнуються, а самі плівки пептизуються. Зовні це виражається в тому, що навколо клубків плівок поступово утворюється каламутність, яка все більше розповсюджується, що в кінцевому результаті може супроводжуватися відділенням водного шару.

Ці зміни, що відбуваються в соапстоку в часі, роблять істотний вплив як на процес лужного рафінування, так і на подальше вилучення нейтрального жиру з соапстока.

Для лужного рафінування в заводській практиці зазвичай застосовують розчини гідроксиду натрію різної концентрації. Гідроксид натрію швидко реагує з вільними жирними кислотами, забезпечуючи високий ефект очищення жиру. Недоліком його є досить сильне омилення нейтрального жиру, особливо при застосуванні розчинів високої концентрації [14].

Перевага кальцинованої соди в тому, що вона не обмилює нейтральний жир. Проте в заводській практиці її застосовують рідко, оскільки, по-перше, бульбашки вуглекислого газу, що виділяється в процесі реакції, затримуючись в пластівцях соапстока, роблять їх більш легшими і вони спливають на поверхню жиру, звідки видаляти їх важко; по-друге, кальцинована сода слабо діє на інші домішки, що знаходяться в олії. Тому результат рафінування розчином вуглекислого натрію гірше, ніж гідроксидом натрію [14].

Гідроксидом натрію іноді користуються для нейтралізації жирів, що містять порівняльні мало домішок, або при двоступінчастій нейтралізації олій.

Скріплення вільних жирних кислот розчинами лугів протікає майже миттєво. Певний час (20 - 30 хв.) потрібний для агрегації окремих мильних плівок в більш менш крупні пластівці соапстока. Час, необхідний для відділення пластівців соапстока від олії, залежить від режиму процесу і вживаної апаратури. При відділенні соапстока відстоюванням витрачається

від 2 до 8 год.; при центрифугуванні розділення досягається протягом декількох секунд.

Як відстоюванням, так і центрифугуванням відділяється не все мило. Невелика кількість його в тонкодисперсному стані залишається в олії.

Для забезпечення високої якості рафінованого жиру необхідно повністю видалити з нього залишки мила, оскільки навіть сліди його різко погіршують органолептичні властивості харчових жирів.

Найчастіше невелику кількість мила, що залишається в олії, вимивають гарячою водою. Велике значення для успішної промивки має якість вживаної води, особливо її жорсткість. Розрахунок показує, що якщо для промивки жирів після лужного рафінування застосовується вода жорсткістю 5 мекв/л, в кількості 10% від маси жирів, то в результаті обмінної реакції з солями жорсткості в жирах може залишитися приблизно 0,008% кальцієвого мила. Тому промивку жирів після лужного рафінування необхідно вести зм'якшеною водою, переважно конденсатом. Вміст солей лужноземельних металів в рафінованому олії зменшується також при використанні для приготування розчину лугу зм'якшеної води.

Основна частина промивної води відділяється від жиру відстоюванням або центрифугуванням. Залишок мила іноді видаляють з рафінованої лугом олії шляхом обробки спеціальними адсорбційними глинами [15].

Запропонований новий метод звільнення олії від мила шляхом обробки його при 90...95<sup>0</sup>С 2 - 5%-ним розчином деяких харчових кислот, наприклад лимонним. В результаті обмінної реакції з лимонною кислотою мило розкладається. Вільні жирні кислоти, що виділяються при цьому, трохи підвищують кислотність жиру (в межах 0,05...0,1).

Заключним етапом лужного рафінування є висушування олії з метою видалення води, що залишилася в ній. Щоб запобігти контакту олії з повітрям, її сушать, як правило, під вакуумом. Процес лужного рафінування може протікати в апаратурі періодичної дії, або з більшою ефективністю, в безперервному потоці [16].

Методи обробки залежать від виду соапстоків і їх призначення. Обробка соапстоків, світлих олій, що виходять при рафінуванні, полягає у висолюванні куховарською сіллю. При цьому з соапстока відділяється частина води, що міститься в ньому, внаслідок чого концентрація жирів підвищується. Принцип цього методу обробки заснований на тому, що куховарська сіль, розчиняючись у водній фазі соапстока, підвищує її щільність. Застосування розчинів куховарської солі для висолювання соапстока збільшує кількість стічних вод, що вимагають очищення. Тому іноді для висолювання застосовують суху куховарську сіль. В цьому випадку зменшується кількість стічних вод, але підвищується трудомісткість процесу і погіршується санітарний стан цеху [17].

Метод обробки мінеральними кислотами застосовується при очищенні соапстоків світлих олій, якщо жирову суміш, що виходить при цьому, використовують для вироблення світлих видів господарського мила. У тих випадках, коли з соапстока хочуть виділити жирову частину, майже повністю вільну від води, його обробляють мінеральними кислотами, найчастіше сірчаною. В результаті розкладання мила вивільнюються вільні жирні кислоти, які в суміші з нейтральним жиром спливають і розташовуються над водним шаром. Сульфат натрію, що утворюється в результаті реакції, розчиняється у воді і разом з нею скидається в очисну систему каналізації [18].

У тих випадках, коли з соапстока необхідно отримати світлі жирні кислоти, що не містять домішок, їх піддають перегонці з водяною парою - дистиляції. Але відомо, що нейтральні жири нелеткі і не переганяються. Тим часом в соапстоку завжди міститься деяка кількість нейтрального жиру. В цьому випадку соапстоки спочатку додатково обробляють їдким лугом. При цьому луг обмилює нейтральні жири і перетворює жирні кислоти, що містяться в них, на мило. В результаті отримують суміш жирних кислот, які направляють на дистиляцію. Склад соапстока залежить від методу рафінування (табл. 1.1) [19].

Таблиця 1.1 - Склад соапстока при рафінуванні олії

| Метод рафінації               | Склад, % |              |            |                                |
|-------------------------------|----------|--------------|------------|--------------------------------|
|                               | Жири     |              |            | Вода і різні не-жирові домішки |
|                               | Всього   | в тому числі |            |                                |
|                               |          | в виді мила  | нейтральні |                                |
| З використанням сепараторів   | 20-25    | 16-20        | 4-5        | 80-75                          |
| В мильно – лужному середовищі | 8-12     | 7-10         | 1-2        | 92-88                          |
| З водно–соляною підкладкою    | 8-10     | 6-7          | 2-3        | 92-90                          |
| В апаратах періодичної дії    | 30-40    | 15-20        | 15-20      | 70-60                          |

## 1.5. Аналіз технологічних процесів отримання адсорбентів

### 1.5.1. Отримання адсорбентів термічними методами

Різноманіття технологій отримання адсорбентів, відмінності в їх використанні і облік чинників, що впливають на якісні характеристики адсорбентів, вимагають проведення аналізу на основі наявних напрацювань і класифікацій. Завдання такого аналізу - це виявлення функціональних залежностей характеристик адсорбентів від впливаючих чинників, визначення можливості створення керованого технологічного процесу з передбаченим результатом (модифікації адсорбентів), розробка оптимізаційних процесів при вирішенні економічної доцільності отримання адсорбентів різної модифікації.

Адсорбційне очищення промислових вод є одним з найбільш ефективних методів. Відомі технології очищення промислових вод за допомогою органічних адсорбентів - різних марок активованого вугілля. Це пов'язано з високою вибірковістю і хімічною стійкістю вугілля в широкому діапазоні

технологічних процесів очищення. Відомі різні методи активації. Один з відомих методів отримання адсорбентів - це отримання їх шляхом активації з кам'яного вугілля, наприклад, донецького довгополум'яного вугілля. Спосіб отримання цього активованого вугілля припускає здійснення двоступінчатої активації в киплячому шарі високотемпературною парогазовою сумішшю з проміжним просоченням твердого матеріалу поверхнево активними речовинами. Особливості пористої структури забезпечують його ефективне використання при очищенні води від шкідливих домішок. Отримання іншого різновиду активованого вугілля включає парогазову активацію подрібненого довгополум'яного вугілля. Перед активацією вугілля нагрівають до 1000-1200<sup>0</sup>С і змішують з активуючим агентом, що містить водяний пар, вуглекислий газ, кисень, оксид вуглецю, водню, метан, азот. Активацію здійснюють у вихровій печі при подачі в неї прямоютоком суміші вугілля з агентом і протитечією активуючого агента. При цьому підвищується адсорбційна активність вугілля [20].

Розроблений спосіб отримання вуглецевого сорбенту шляхом активації вугілля в зваженому шарі. При цьому перед активацією здійснюють циркуляцію вугілля із швидкістю 25-30 м/с. Активацію ведуть димовими газами при 550-800<sup>0</sup>С протягом 2-5 год. При цьому підвищується сорбційна ємність сорбенту [21].

Вуглецеві адсорбенти марок Бусофіт і АУВМ – Дніпро є активованими вуглецеву тканину. Вони відносяться до третього покоління вуглецевих адсорбентів. Це продукт переробки целюлозних волокон за оригінальною технологією. Із спеціальної деревної целюлози виготовляють віскозну тканину. Підготовлену до термообробки тканину сушать, карбонізують і активують.

### 1.5.2. Піроліз деревної сировини

Використання органічних адсорбентів утруднене із-за їх високої вартості і дефіциту. Тому, економічно доцільно розробити способи і технології отримання достатньо дешевих і недефіцитних адсорбентів. Значне зменшення вартості їх досягається шляхом використання як сировини відходів виробництва. До теперішнього часу найширше традиційно застосовуються термічні методи.

Термічне розкладання рослинної сировини відбувається в багатьох процесах: при піролізі (сухий перегонці без доступу повітря), газифікації (в умовах обмеженого доступу повітря) і спалюванні (повітря подається в надмірній кількості). При піролізі деревини і кори утворюються наступні продукти піролізу: деревне вугілля, жижка і газоподібні продукти. Початкова стадія відбувається з поглинанням підведеної теплоти і супроводжується втратою води (при температурі 120- 150<sup>0</sup>С), а також частковим розкладанням менш стійких компонентів, головним чином геміцелюлоз (при температурі 150- 275<sup>0</sup>С). Потім при температурі 275- 450<sup>0</sup>С протікають основні реакції розпаду речовин, складових деревини, з бурхливим виділенням теплоти. Остання стадія піролізу, коли вугілля прожарюють для видалення залишків летких речовин, відбувається при температурі 450-550<sup>0</sup> С [22].

Деревне вугілля містить 80-97% вуглецю, зольність його лише 15%, вмісту шкідливих домішок (сірки, фосфору та ін.) дуже мало. Теплота згоряння високоякісного вугілля майже в 2 рази більше, ніж деревини. Володіє високою адсорбційною здатністю. Після обробки паром використовують у великій кількості у вигляді активованого роздрібнюваного і освітлюючого порошкоподібного вугілля для очищення промислових розчинів, знебарвлення соків і мас, що рафінуються, в цукровій промисловості, для вибілювання соняшникових олій та ін.

Активне вугілля БАУ – А отримують з берези методом парогазової активації в печах, що обертаються. Вугіллям є малозольний, великопористий сорбент з малим об'ємом адсорбційних пор. При подрібненні зерен розміром

1,0 – 3,6 мм до частинок менше 0.5 мм об'єм макропор зменшується до 0,24 см/г при збереженні об'єму мікропор. Зерна БАУ – А погано змочуються водою. Вугілля використовують на лікерогорілчаних заводах для поліпшення органолептичних властивостей горілки. Після термічної регенерації відпрацьованого вугілля в інтервалі 650 – 700<sup>0</sup>С в атмосфері водяної пари його пориста структура поліпшується. Втрата маси при реактивації досягає 30 – 40%. Вугілля БАУ – А після просочення розчином сульфату срібла і прожарення використовують в побутових водоочищувальних фільтрах [22].

Ужгородським державним університетом знайдений спосіб очищення водних розчинів від домішок з'єднань хрому, який включає відновлення останнього в кислому середовищі деревною тирсою. Процес ведуть при рН від 0,48 до 0,64, витраті тирси 150-205 г/л (при вмісті хрому від 150 до 200 г/л), а при вмісті хрому нижче за 150 г/л – при рН від 0,48 до 2,75 і витраті тирси 150-170 г/л. [23].

Перспективним адсорбентом для вилучення іонів важких металів можуть бути рослинні залишки: водорості, вищі водні рослини, відходи від переробки рослинної сировини, деревна тирса. Досліджений процес адсорбційного вилучення з води металів (заліза, міді, кадмію, нікелю, хрому) за допомогою твердоподібних відходів деревообробної і целюлозно-паперової промисловості, зокрема, деревною тирсою, корою, шламом лігніну в термічно обробленому вигляді. Як адсорбенти використовували деревну тирсу хвойних і листяних порід, технічний шлам-лігнін і продуктів їх термічної обробки в муфельній печі при 700<sup>0</sup>С протягом 2 годин, а також вугільну крихту. Адсорбенти висушували до повітряно-сухого стану і розсіювали по фракціях, використовували фракцію з діаметром частинок 0,5-1 мм; тирсу і кору 1-5 мм. При випробуваннях на модельних водах встановлено, що ефективність вилучення металу в одному циклі шламу лігніном, деревною тирсою і вугільною крихтою, що утворюється при спалюванні деревної тирси, досягає 85-95% [23].

### **1.5.3. Основні технологічні процеси модифікації адсорбентів з рослинних компонентів**

Адсорбенти, що отримуються термічними методами, не володіють, як правило, потрібними механічними і адсорбційними властивостями. Більшій частині вказаних недоліків вдається уникнути, застосовуючи технологію нанесення (осадження) адсорбційних матеріалів (зазвичай у вигляді тонких плівок, шарів) на поверхню зернистих або гранульованих матеріалів – носіїв, або обробляючи носії спеціальними реагентами.

Розрізняють три основні способи отримання адсорбентів на носіях (іноді їх називають тонкоплівковими або тонкошаровими адсорбентами) [24,25]:

- осадження адсорбційного матеріалу на поверхні матеріалу – носія у водних або водно-органічних розчинах;

- взаємодія реагенту з поверхнею матеріалу-носія з утворенням шару адсорбційного матеріалу;

- адсорбція пари хімічної сполуки на поверхні матеріалу-носія з подальшим перетворенням його у форму сорбційного матеріалу, наприклад, - гідролізом.

Як носії застосовуються доступні матеріали - як інертні, так і такі, що володіють певними адсорбційними властивостями: вугілля різних марок, кокс, кварцевий пісок, деревна тирса, папір, торф, цеоліти, силікагель, соняшникове лушпиння і ін. Нижче розглянуті приклади синтезу адсорбентів на носіях і їх застосування в технології обробки води і різних розчинів.

Відомо про технологію отримання адсорбентів на основі пористих носіїв (вугілля, активний мул, тирса і ін.) [25]. Адсорбенти отримують методами просочення і окислювально-відновної деструкції. Їх рекомендовано використовувати для очищення стічних вод електрохімічних виробництв від іонів кольорових металів. Можливий спосіб очищення хромвмістких стічних вод при їх контакті з деревною тирсою, обробленою кислим розчином (травильним) гальванічного виробництва.

На основі аналізу доцільного виділити наступні переваги адсорбентів на носіях:

- простота технологічного процесу синтезу з використанням стандартного устаткування - реакторів з перемішувачами, пристроями, фільтрів; у ряді випадків синтез здійснюється безпосередньо в сорбційних апаратах, наприклад, в колонах;

- поєднання операцій синтезу сорбційного матеріалу з формуванням сорбентів (нанесенням матеріалу на гранульований носій) дозволяє уникнути багатостадійності процесу;

- вихід товарної фракції при синтезі матеріалів на носіях наближається до 100% (відсутня дрібна фракція, що відсівається у великих кількостях при отриманні термічно оброблених сорбентів);

- невисока витрата хімічних реактивів при синтезі за рахунок покриття гранул носія тонким шаром сорбційного матеріалу; крім того реагенти можна замінити відповідними відходами виробництва;

- доступність більшої частини носіїв - піску, вугілля, торфу, деревної тирси, соняшникового лушпиння і ін.;

- застосування відповідного носія забезпечує механічну міцність адсорбентів при їх малому гідравлічному опорі і збереженні достатніх ємкісних характеристик при обробці води і розбавлених розчинів;

- сорбційний матеріал на носіях відрізняється хорошою кінетикою сорбції, яка не лімітується дифузією адсорбенту усередині зерен адсорбенту; тому швидкість фільтрування досягає десятків - сотень метрів за годину;

- більшість адсорбентів характеризуються високою вибірковістю.

### **Висновки, мета та задачі досліджень**

Вивчення літературних джерел та аналіз їх даних дозволяє зробити наступні висновки:

- в даний час в переробній промисловості використовуються переважно такі адсорбенти, як кислотно-активовані вибільні глини, силікатні адсорбенти, активоване вугілля, які не забезпечують якісне виконання технологічного процесу очищення олії;

- адсорбенти, отримані на основі рослинних компонентів не знайшли широкого застосування, із-за відсутності належних досліджень.

Виходячи з аналізу літературних джерел та вивчення практичного досвіду переробних підприємств в дані роботі поставлена мета: обґрунтувати та удосконалити технологічний процес очищення олії адсорбентом на основі рослинних компонентів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити напрямки удосконалення процесу адсорбційного очищення та обґрунтувати вибір адсорбенту;

- розробити лабораторну установку отримання адсорбенту на основі лушпиння;

- виконати теоретичний аналіз кінетики очищення соняшникової олії адсорбентом на основі соняшникового лушпиння;

- дослідити зміни характеристик олії в результаті її очищення адсорбентом;

- запропонувати заходи для покращення охорони праці та захисту навколишнього середовища від шкідливих факторів виробництва;

- оцінити економічний ефект від впровадження технологічного процесу адсорбційного очищення олії.

## 2. МЕТОДИКА Й ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Вибір сировини для процесу отримання адсорбенту

У соняшниковому лушпинні міститься - 40-41% целюлози, 28-30% геміцелюлози. Крім того, в плодових оболонках насіння соняшнику містяться темно-забарвлені речовини - фітомеланіни або катехомеланіни. Це багаті вуглеводами хімічно стійкі речовини, що руйнуються тільки при дії киплячої хромово-сірчаної суміші. Очевидно, що вони є продуктами змін вуглеводів клітинних стінок.

Вміст насичених кислот в лушпинні високоолійного насіння в 2-2,5 рази більше, ніж в лушпинні низькоолійного. У складі необмилюваних ліпідів лушпиння високоолійного насіння кількість вуглеводнів більша, ніж в лушпинні низькоолійного. У них немає токоферолів, але значну частину займають каротиноїди [27]. У лушпинні насіння високоолійних культур міститься целюлози на 3-4% менше, а лігніну приблизно на 2% більше, ніж в низькоолійних культур. Це, можливо й забезпечує велику міцність тканин лушпиння високоолійних культур. Відмінність в хімічному складі лушпиння високоолійних і низькоолійних культур пов'язана з їх морфологічними особливостями. Лушпиння насіння низькомолекулярного сорту А-41 товще, ніж у високоолійних сортів, в ній чітко позначені (при мікροхімічному дослідженні) пучки волокнистого шару, що обумовлюють міцність. Плодова і насінна оболонки олійного насіння, яка складається, в основному, з целюлози, є сировиною для гідролізного виробництва, а також може слугувати перспективним джерелом для отримання воску і інших хімічних продуктів [28].

Порівняльні дані про хімічний склад соняшникового лушпиння деяких культур соняшнику подано в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад соняшникового лушпиння

| Сорти насіння | Хімічний склад лушпиння соняшнику (у % на суху речовину) |                  |           |   |      |                  |                       |
|---------------|--|------------------|-----------|---|------|------------------|-----------------------|
|               | Ліпіди   | Сира клітко-вина | Сира зола | Фосфор в виді P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Азот | Протеїн (N×6,25) | Без-азотисті речовини |
| А-41          | 0,56   | 60,40            | 1,29      | 0,05  | 0,48 | 3,0              | 34,75                 |
| 6540          | 1,30   | 54,75            | 1,97      | 0,06  | 0,60 | 3,75             | 38,23                 |
| 8931          | 1,63   | 52,00            | 2,20      | 0,07  | 0,74 | 4,62             | 39,55                 |

Ліпіди, що вилучають етиловим або сірчанним ефіром з лушпиння цих сортів соняшнику, є речовинами слабо-жовтого кольору, що застигають при кімнатній температурі (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Характеристика ліпідів лушпиння

| Показники                              | Сорти насіння |        |        |
|--|---------------|--------|--------|
|  | А-41          | 6540   | 8931   |
| Кислотне число, в мг КОН               | 39,82         | 34,07  | 31,87  |
| Вміст в % к ліпідам:                   |               |        |        |
| вільних жирних кислот                  | 21,86         | 19,0   | 18,04  |
| необмелених речовин                    | 22,09         | 19,57  | 16,15  |
| Число нейтралізації жирних кислот:     |               |        |        |
| легкорозчинні в ефірі                  | 182,10        | 179,25 | 176,34 |
| важкорозчинні в ефірі                  | 122,81        | 125,77 | 132,19 |
| Число нейтралізації всіх жирних кислот | 176,3         | 173,6  | 170,76 |

Таким чином, речовини лушпиння дають характерну реакцію на наявність фітостеринів, до яких відносяться високомолекулярні спирти, отримані в результаті обмелення речовин, подібних до воску. Молярна маса жирних кислот, важко розчинних в сірчаному ефірі, знаходиться в межах

424-457. Це свідчить про те, що у важко розчинній фракції містяться кислоти, по будові близькі до церотинової і мелісинової.

Покривна оболонка складається з твердої волокнистої тканини, складеної з витягнутих товстостінних кліток, як правило, мертвих, позбавлених внутріклітинного вмісту. Хімічний склад покривних тканин забезпечує непроникність їх для води і кисню повітря. Непроникність тканин для води пояснюється тим, що в них входять ліпіди (в основному, віск і віскодобавні речовини). Іноді в покривних тканинах утворюється груба захисна пробкова тканина. Клітини цієї грубої міцної тканини відмирають і складаються тільки з товстих стінок, оточують порожнини, заповнені повітрям і смолянистими речовинами.

Таким чином, до складу рослинної сировини, використовуваної у виробництві сорбентів, входить: целюлоза, лігнін, геміцелюлоза і екстрактні речовини.

Лігнін і целюлоза визначають механічну міцність сировини і є стійкими в хімічному відношенні речовинами. Геміцелюлоза – це полісахариди, здібні до гідролізу під впливом лугів і кислот.

Целюлоза - головна складова частина клітинних стінок рослин, що забезпечує механічну міцність і еластичність рослинних тканин. Цією речовиною є лінійний полімер, полісахарид. Макромолекула целюлози має вид ланцюга, що складається з безлічі глюкозних залишків. Глюкозні залишки утворюються після виділення молекули води при з'єднанні молекул глюкози в процесі біосинтезу полісахариду.

Будову целюлози розглядають на чотирьох рівнях: молекулярному, надмолекулярному, субмікроскопічному і мікроскопічному. Характеризуючи будову целюлози на молекулярному рівні недостатньо орієнтуватися тільки на структурну формулу. Насправді елементарна ланка целюлози не може бути плоскою. Атоми ланки займають різне положення по відношенню один до одного, утворюючи структури, що відрізняються один від одного. Макромолекула целюлози також має вид не плоского витягнутого ланцюга, а

утворює різні конформації. Великий вплив на конформацію молекули целюлози роблять слабкі внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, які виникають між гідроксильними групами (ОН) або між групами ОН і киснем, що сполучає елементарні ланки.

Існування різних конформацій ланцюга целюлози, а також міжмолекулярна взаємодія, обумовлена, в основному, водневими зв'язками, пояснюють складний характер надмолекулярних структур і їх різноманіття. Рентгенографічні дослідження показали, що целюлоза володіє впорядкованою (кристалічною) структурою. Ступінь кристалічності, що виражає відношення маси кристалічної частини целюлози до її загальної маси, у деревної целюлози може досягати 70%[28].

Геміцелюлози - полісахариди вищих рослин, що входять до складу клітинної стінки, виконують функцію аморфного цементуючого матеріалу [28]. Цим терміном об'єднується група полісахаридів, що відрізняються від целюлози більшою гідролізованістю в кислотах і розчинністю в лугах. До цієї групи входять пентозани і гексозани, які діляться на окремі різновиди полісахаридів.

Екстрактивні речовини - група речовин, які можуть вилучатись з деревини і кори шляхом екстракції водою і органічними розчинниками. Водою екстрагуються дубильні і фарбувальні речовини, камедь. Основну, активну, частину дубителів складають таніди - похідні багатоатомних фенолів. По хімічній природі таніди походять від двох типів фенольних з'єднань - пірогалолу і пірокатехіну. Таніди є аморфні полімерні речовини, точний склад і будова більшості з них ще не з'ясовані.

При застосуванні органічних розчинників (ефіру, спирту, ацетону, бензолу і ін.) з деревини можуть бути виділені різноманітні по хімічному складу речовини: смоляні і жирні кислоти, віск і ін. Кількість речовин, що екстрагуються, залежить від породи, виду розчинника і умов екстракції.

## 2.2. Розробка лабораторної установки отримання адсорбенту

Лабораторна установка отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння має наступну конструкцію (рис.2.1): стакан керамічний 1 ємкістю 1 літр встановлювали на електричну плитку 4. У кришці 2 встановлена мішалка 6, термометр 5 і патрубок для виходу  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ця установка поміщалася у витяжній шафі, щоб запобігти отруєнню  $\text{SO}_2$ . Для отримання адсорбенту в стакан насипали соняшникове лушпиння і додавали відміряний об'єм сірчаної кислоти, концентрацією 65%. Стакан з реакційною масою закривали кришкою і при постійному перемішуванні реакційну масу нагрівали до необхідної температури. Процес отримання адсорбенту проводили протягом 1,5 годин [29].

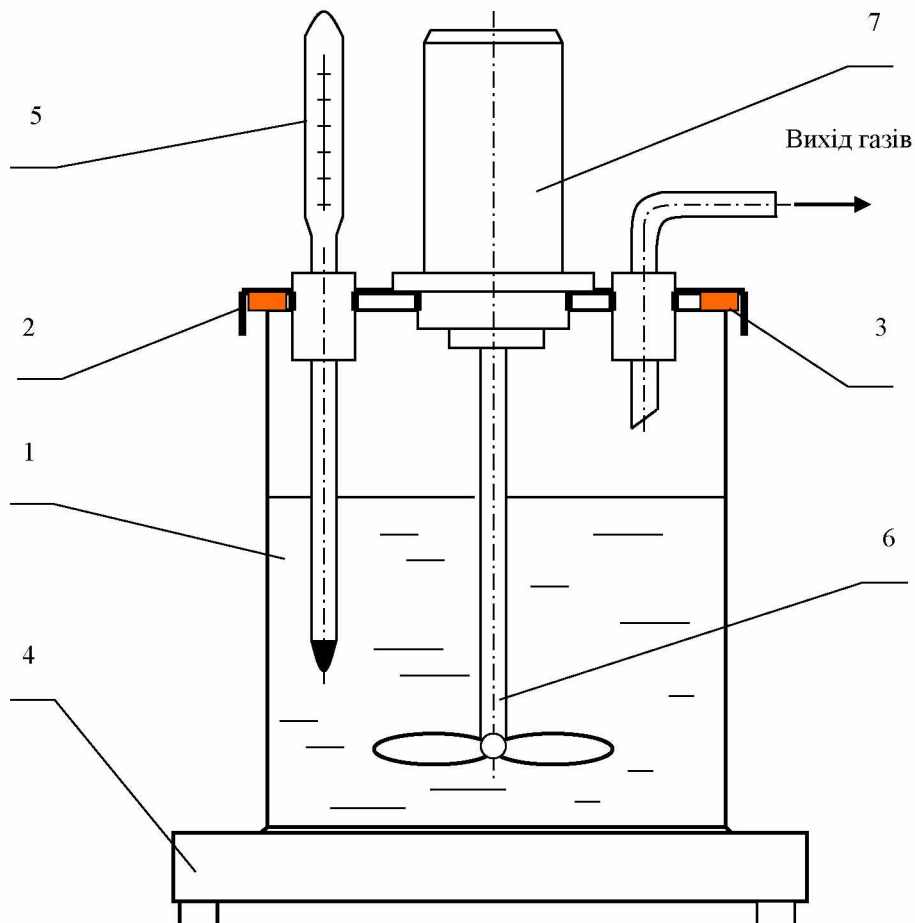


Рисунок 2.1 - Лабораторна установка отримання адсорбенту на основі лушпиння: 1- стакан; 2- кришка; 3- ущільнювач; 4- нагрівач; 5- термометр; 6- мішалка; 7 - електродвигун мішалки

### **2.3. Методика дослідження рослинної олії**

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

Загальний хімічний аналіз досліджуваних олій здійснювали по відомій методиці [29].

Масову частку фосфоліпідів визначали колориметричним методом і виражали в відсотках у перерахунку на фосфор [30].

Основні показники:

- пероксидне число;
- кольорове число;
- кислотне число.

Ефективність адсорбційної обробки встановлювали по пероксидному, кислотному, кольоровому числам, а також кількості фосфоліпідів і іонів металів у вибілених оліях. За кінцевий результат приймали середнє з трьох паралельних визначень.

#### **2.3.1. Методика спектроскопічного аналізу складних сумішей органічних речовин**

Вище відзначені широко відомі методики оцінки якості харчових олій зазвичай використовуються при оцінці якості готового продукту безпосередньо на промислових підприємствах.

Однак, для оцінки ефективності використання тих або інших адсорбентів в процесі вибілювання і розробки оптимальних режимів технології цих показників далеко недостатньо.

Тому для цих цілей необхідно використовувати новітні методики дослідження структурно-групового складу олій і їх зміну після контакту з

адсорбентом. До них відносяться спектроскопічні методи, зокрема, метод магнітного резонансу (МР) і хроматоспектроскопічний метод.

Методика хроматоспектроскопічного методу є однією з найбільш інформативною і чутливою до домішок при аналізі складних сумішей, якими є рослинні олії.

Першим методом досягається розділення складних сумішей на окремі речовини, а другим - ідентифікація цих з'єднань.

Лінії молекулярних іонів ряду жирних кислот достатньо інтенсивні і по ним можна легко визначити молярні маси цих кислот.

Послідовність іонів гомологічного ряду можна прослідкувати на прикладі маспектра одного з компонентів соняшникової олії.

Наявність в маспектрах метилових ефірів жирних кислот піків молекулярних іонів на дві атомні одиниці менше, ніж довідкові для насичених кислот, свідчить про присутність в оліях жирних кислот, з одним ненасиченим зв'язком. Зменшення молекулярної маси піків на 4 а.е.м. свідчатиме про присутність ненасичених жирних кислот з двома ненасиченими зв'язками і так далі.

Використовували газовий хроматограф "Хром-5" виробництва – Чехія. Довжина колонки – 3,5 м, діаметр колонки – зовнішній / внутрішній – 5/3. Температура термостата /випаровувача /детектора – 190<sup>0</sup>С/230<sup>0</sup>С/250<sup>0</sup>С, газ-носії – аргон, об'єм зразка – 0,2 мл.

Складність в проведенні аналізів цими методами, обробки і інтерпретації отримуваних результатів, складність в експлуатації і дорожнечі устаткування не дозволили мати широкого застосування даних методів дослідження.

### **2.3.2. Методика визначення масової концентрації міді і заліза в олії**

Методика атомно-адсорбційного методу з використанням електротермічної атомізації МВВ призначена для вимірювання масової

концентрації кадмію, цинку, міді, свинцю, заліза, миш'яку в харчових продуктах за допомогою атомно-адсорбційного комплексу САТУРН-4, спектрофотометрів САТУРН-3 і С-115 з електротермічним комплексом ГРАФІТ-5М.

Методика забезпечує виконання вимірювань з відносною погрішністю  $\Delta = \pm 30\%$  при вірогідності  $P = 0,95$ , використовується суха мінералізація (озолення) проби з використанням методу, заснованого на електротермічному утворенні атомної пари елементів в графітовій печі і поглинанні ним резонансного випромінювання.

Розрахунок масової концентрації елементів проводиться по графіку залежності атомного поглинання від масової концентрації, який будується по методу градуувального графіка або по методу добавок. При визначенні концентрацій по методу градуувального графіка передбачена можливість використання залежності оптичної щільності від концентрації двох видів:

$$D = b \cdot c, \text{ або } D = a + b \cdot c, \quad (2.1)$$

де  $D$  – значення параметра сигналу (амплітуда піку або площа);

$a$  і  $b$  – коефіцієнти, що обчислюються методом найменших квадратів.

Розрахунок масової частки проводиться програмним забезпеченням САТУРН-4 (ГРАФІТ-5М) по формулі:

$$W_x = \frac{\beta \cdot V \cdot K_\rho}{m}, \quad (2.2)$$

де  $\beta$  - концентрація елементу в пробі, мкг/см<sup>3</sup>;  $V$  - об'єм розчину проби, см<sup>3</sup>;  $m$  - вага проби, узята для аналізу, г.;  $K_\rho = \frac{V_2}{V_1}$  ( $V_1$ - об'єм проби, узятий для розбавлення, см<sup>3</sup>,  $V_2$  – об'єм, отриманий в результаті розбавлення, см<sup>3</sup>).

### 2.3.3. Методика дослідження фізико-хімічних параметрів адсорбенту

Зразок рослинної сировини висушується до постійної маси при температурі 105<sup>0</sup>С. В цьому випадку фізично зв'язана вода повністю віддається. Далі висушена сировина зважується і переноситься в реакційний стакан. До нього додається певна кількість сірчаної кислоти з концентрацією 65% мас. Співвідношення рослинна сировина - сірчана кислота складає 1:1,5. Реакційну масу нагрівають при постійному перемішуванні протягом 1,5 год при температурі 130<sup>0</sup>С. Нагрівання проводиться у витяжній шафі, при цьому виділяються пари води, CO<sub>2</sub> і SO<sub>2</sub>. Отриманий вуглеподібний продукт висушується при температурі 105<sup>0</sup>С, відмивається водою, що дистилує, до рН=7 і переноситься в ексікатор [30].

Вологість визначалася непрямим методом відгону [30]. У непрямих методах визначення дізнаються масу залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини. Різниця в масі до і після відгону визначуваної речовини дає можливість обчислити кількість визначуваного компоненту. Непрямі способи вагових визначень застосовують при визначенні вологості матеріалів, кристалізаційної води в кристалогідратах, втрат при прожаренні і т. п. При непрямому способі визначення леткі продукти видаляють нагріванням або прожаренням аналізованого зразка.

Якщо необхідно визначити процентний вміст вологи в зразку адсорбенту по втраті маси після висушування використовують наступну залежність:

$$X = \frac{A_{H20}}{A_{адсорб}} 100\%, \quad (2.3)$$

де  $A_{H20} = A_{адсорб} - A_1$ ;

$A_1$  – маса залишку, г.

Процентний вміст леткого компоненту при непрямому визначенні по методу відгону обчислюють за формулою:

$$X = \frac{A - A_1}{A} 100\%, \quad (2.4)$$

де  $A$  – вага зразка аналізованої речовини, г;

$A_1$  – вага висушеної або прожареної аналізованої речовини після видалення летучих визначуваних компонентів, г.

Для характеристики сухих дрібнодисперсних продуктів вимірюють насипну щільність і ступінь подрібнення продукту [31]. Насипною щільністю називають кількість продукту, що поміщається в одиниці об'єму, і виражають її в г/см<sup>3</sup>. Ступінь подрібнення продукту характеризується розміром зерен.

Просіяний через сито адсорбент насипають в заздалегідь зважений мірний циліндр ємністю 100 мл і заввишки 260 мм. Для рівномірного ущільнення зерен в циліндрі сорбент насипають порціями приблизно по 20 мл, постукуючи кожного разу циліндром об стіл протягом 0,5 хв. Потім наповнений до мітки "100мл" циліндр зважують з точністю до 0,1 г.

Насипну щільність обчислюють за формулою:

$$НЩ = \frac{m}{V}, \quad (2.5)$$

де  $m$  – маса сорбенту, г;

$V$  – об'єм поміщеного в циліндр сорбенту, см<sup>3</sup>.

Для визначення ступеня подрібнення 50 г випробовуваного адсорбенту, зважене з точністю до 0,1 г, поміщають у верхнє сито відповідного комплекту сит. Потім закривають його кришкою, вставляють сита в піддон і закривають за допомогою замку. Далі включають двигун і приводять в рух комплект сит, одночасно включаючи секундомір. Через 1 хвилину двигун вимикають, знімають сита і піддон і по черзі зважують залишок адсорбенту на ситах і піддоні.

Вміст в адсорбенті зерен даного розміру у відсотках обчислюють по формулі:

$$X = \frac{G_1 \cdot 100}{G}, \quad (2.4)$$

де  $G_1$  – вага залишку на ситі або піддоні, г;

$G$  - вага адсорбенту, г.

Дослідження адсорбенту проводили на електронному мікроскопі марки ЕМВ-100Л. Прискорююча напруга 75 кВ, електронно-оптичне збільшення 5500 крат [31].

При дослідженні дисперсності частинок використовували метод одноступінчатих проб. Адсорбент диспергували в пробірці при співвідношенні: 1 мл ацетону - 30 мг адсорбенту. Склад перемішували до отримання суспензії, піпеткою відбирали пробу і виливали на наочне скло. Крупні частинки відразу випадали в осад на склі, а дрібнодисперсні частинки розподіляються у вигляді тонкого шару на поверхні рідини. Оскільки ацетон швидко випаровувався, то складова практично рівномірно розподілялася на поверхні наочного скла.

Наочне скло з шаром адсорбенту поміщали в установку для вакуумного напилення ВУП-4, напилювали вуглецеву плівку товщиною 50-80 нм (500-800 А). Вуглецеву плівку відокремлювали від скла з використанням чашки Петрі, наповненою водою, що дистилує, шматочки плівки поміщали на наочне скло і проводили мікроскопічні дослідження. Завдяки вугільній плівці дрібні частинки потрапляли в полі дослідження у вигляді темних включень.

Для виявлення і визначення розмірів тестових частинок адсорбенту з соняшникового лушпиння з олією і з соапстоком і, для порівняння, з активованим вугіллям використовували колірний мікроскоп “Біолом Р-15”, насадка біномолекулярна “АУ-12” і мікрофотонасадка “МФН-11”.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТЕОРЕТИЧНИХ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1. Теоретичний аналіз кінетики очищення соняшникової олії адсорбентом на основі соняшникового лушпиння

При розробці математичної моделі враховували, що кількість адсорбованих з олії продуктів окислення визначали по зміні пероксидного числа. Для опису процесу адсорбційного очищення олії в нерухомому шарі адсорбенту використовували математичну модель кінетики адсорбції [32].

Кінетику адсорбції можна представити як  $A = f(t)$ ,  $dA/dt = f'(t)$ . Похідна характеризує швидкість адсорбції. Швидкість адсорбції на однорідній поверхні з утворенням мономолекулярного шару складається з швидкостей двох протилежних процесів. Швидкість прямого процесу визначається швидкістю закріплення молекул адсорбата на поверхні адсорбенту  $v_1$ , а зворотно - швидкістю видалення молекул з поверхні  $v_2$ . Перша швидкість пропорційна числу зіткнень молекул адсорбата з одиницею поверхні адсорбенту, довше вільної поверхні  $(1 - \theta)$  і довше молекул  $\alpha$ , здібних до закріплення на поверхні. Швидкість зворотного процесу (десорбції) пропорційна числу молекул  $v_2$ , з одиниці площі насиченої поверхні і ступеня заповнення поверхні  $\theta$ . В результаті швидкість адсорбції виразиться сумарним рівнянням:

$$\frac{v_0 \cdot d\theta}{dt} = v_1 - v_2 = \alpha \cdot v_1(1 - \theta) - v_2 \cdot \theta, \quad (3.1)$$

де  $v_0$  – число центрів адсорбції на одиниці поверхні, або ємкість моношару.

Розділивши рівняння на  $v_0$ , отримаємо:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha \cdot v_1 - \alpha \cdot v_1 \cdot \theta - v_2 \cdot \theta}{v_0} = x. \quad (3.2)$$

Праву частину рівняння продиференціюємо по  $\theta$ :

$$\frac{dx}{d\theta} = - \left( \frac{\alpha \cdot v_1 + v_2}{v_0} \right) = -k_c. \quad (3.3)$$

Позначивши отриманий вираз через константу  $k_c$ , яка є константою швидкості адсорбції, інтеграцією рівняння отримаємо новий вираз для  $x$ . Оскільки  $x$  відображає швидкість адсорбції, то при  $x = 0$  ступінь заповнення поверхні рівний ступеню заповнення досягши рівноваги, тобто  $\theta = p$ . Для цих меж маємо:

$$\int_0^x dx = - \int_{\theta_p}^{\theta} k_c d\theta, \quad x = k_c (\theta \cdot p - \theta). \quad (3.4)$$

Підставивши значення отримаємо вираз для швидкості адсорбції:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_c (\theta \cdot p - \theta). \quad (3.5)$$

Проведемо заміну змінних і їх розділення:

$$(\theta \cdot p - \theta) = y; \quad dy = -d\theta \quad (3.5)$$

$$\frac{dy}{y} = -k_c \cdot dt; \quad d \ln y = -k_c \cdot dt.$$

При  $t = 0$ ,  $\theta = 0$  і  $y = \theta \cdot p$ .

Інтегруємо у відповідних межах:

$$\int_{\theta \cdot p}^{\theta \cdot p - \theta} d \ln(\theta \cdot p - \theta) = - \int_0^t k_c dt; \quad \ln \frac{\theta \cdot p - \theta}{\theta \cdot p} = -k_c \cdot t. \quad (3.6)$$

Остаточно отримаємо:

$$\theta = \theta \cdot p (1 - e^{-k_c \cdot t}), \quad \text{або} \quad A = A \cdot p (1 - e^{-k_c \cdot t}). \quad (3.7)$$

Отримане рівняння відображає залежність кривої кінетики адсорбції.

### 3.2. Дослідження зміни характеристик олії в результаті очищення

Для дослідження були взяті два зразки соняшникової олії, що мають наступні характеристики (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Характеристика соняшникової олії

| № п/п зразків | Кислотне число, мг КОН/г | Вологість, % | Кольорове число, мгI <sub>2</sub> | Пероксидне число: 78, ½ ммоль О/кг |
|---------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1.            | 2.5                      | 0.12         | 15                                | 0.101                              |
| 2.            | 4.0                      | 0.14         | 15                                | 0.203                              |

Олієємкість адсорбенту повинна бути як можна меншою, щоб зменшити втрати олії. Олієємкість адсорбенту з лушпиння склала 4,5838 г/г або 44,45 %, у 1,6 разів менше олієємкості активованого вугілля [28].

Вибілювання соняшникової олії проводили в колонці відкритого типу. Маса сорбенту 1 г, об'єм олії 10 мл. Проводили дослідження вибілювання олії від часу контакту фаз. Як контрольний показник адсорбції визначали пероксидне число [32].

Процес вибілювання проводили при температурі 25<sup>0</sup>С. Швидкість проходження олії була дуже низька і склала 2 мл/год. Через 2 години були визначені значення кислотного і пероксидного чисел. Їх значення зменшилися в порівнянні з початковими і склали Кч = 2,24 мг КОН і Пч = 0,0358 %. Таким чином, кислотне число змінилося на 0,26 міліграм КОН. Це вказує на те, що кількість кислотних груп мало змінюється при дії адсорбенту. Пероксидне число зменшилося з 0,101 % до 0,0358 %. Відбулося значне зниження вмісту пероксидних з'єднань. Подальше проведення адсорбції привело до зменшення пероксидного числа (ΔПЧ) до значень 0,084 % і 0,086 % I<sub>2</sub> (рис. 3.1).

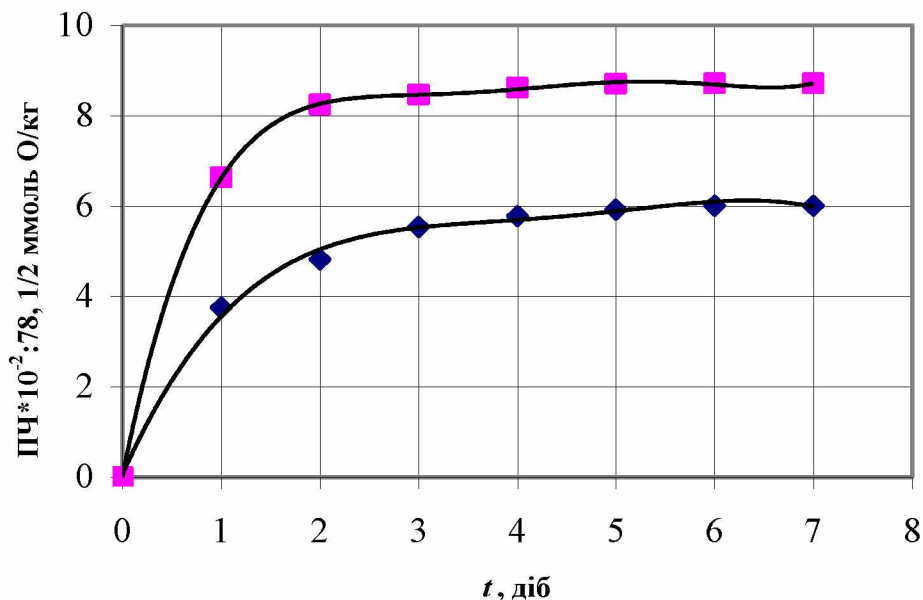


Рисунок 3.1 - Залежність зміни пероксидного числа ( $\Delta$ ПЧ) від часу при  $25^{\circ}\text{C}$

Крім того, були виведені і пігментні речовини, які несуть відповідальність за колір олії. Кольорове число зменшилося на 9 мг I<sub>2</sub>.

Подальшому проведенню адсорбції важко зменшенням швидкості проходження олії через сорбент. Дослідження другого зразка олії проводили за тих же умов. Через 2 год були проведені визначення кислотного і пероксидного чисел. Вони зменшилися в порівнянні з початковим значенням і склали  $\Delta$ КЧ= 3,1 мг КОН/г и  $\Delta$ ПЧ=0,066 % I<sub>2</sub> (рис. 3.1).

Для прискорення швидкості проходження олії через адсорбент температуру олії підвищили до  $60^{\circ}\text{C}$  (найменша температура, при якій не йдуть окислювальні процеси в маслі). Підвищення температури сприяло звільненню пір сорбенту від олії і збільшенню швидкості проходження його через сорбент. Була встановлена швидкість 5 мл/хв. Через 15 хв значення зміни пероксидного числа досягло 0,083 % I<sub>2</sub>, через 30 хвилин 0,085% I<sub>2</sub> і більше не змінювалося. Таким чином, підвищення температури олії впливає на збільшення швидкості сорбції, але чисельне значення пероксидного числа майже не змінюється. Час, необхідний для взаємодії адсорбенту з пероксидними з'єднаннями олії, визначається капілярним змочуванням і складає декілька хвилин. Подальший час адсорбції невагомий внаслідок того,

що пори адсорбенту вже заблоковані молекулами олії і процес адсорбції сповільнюється. Дані досліджень представлені на рис. 3.2.

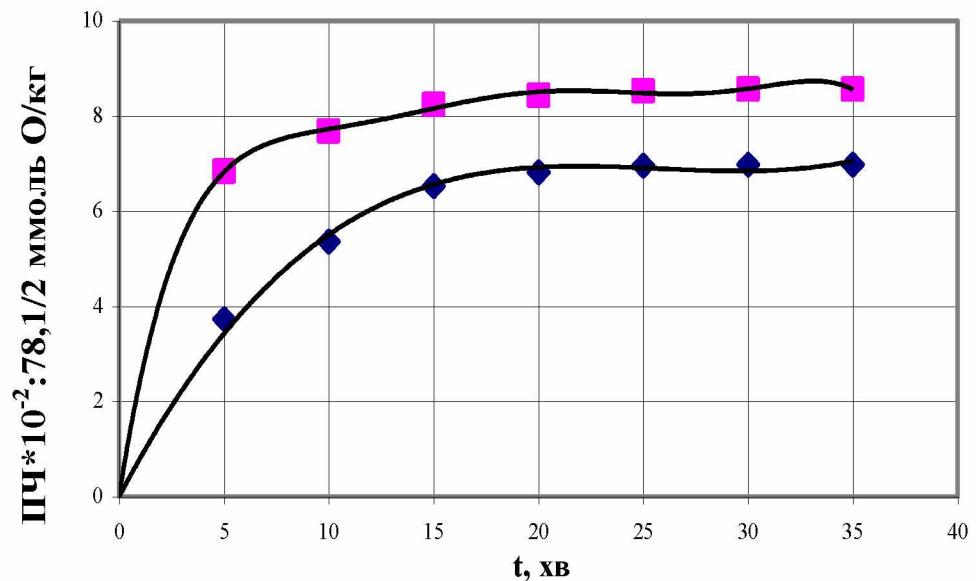


Рисунок 3.2 - Залежність зміни ДПЧ від часу при 60<sup>0</sup>С

Відомо, що при використанні як адсорбент гідролізного лігніну, обробленого концентрованою сірчаною кислотою утворюються лігносульфінові кислоти з великою кількістю активних центрів, але проте ступінь поглинання іонів важких металів, нафтопродуктів досягає 90% [33].

При використанні як адсорбент соняшникового лушпиння, обробленого сірчаною кислотою по розробленій методиці, ступінь скріплення шкідливих домішок досягає 95-99 %. Це зв'язано, на наш погляд, із значними відмінностями в елементарній структурі осередків.

Адсорбенти, отримані на основі соняшникового лушпиння, є поліфункціональними з'єднаннями, що мають наступні активні групи: карбоксильні, гідроксильні, карбонільні, пероксидні та інші. Тому подібного типу адсорбенти можуть бути використані для очищення від шкідливих домішок багатьох рідких середовищ різної щільності (промивні води, харчові, живильні розчини, олії рослинного походження, емульсії нафтопродуктів і т.ін.).

За рахунок поглинання кисню повітря процес адсорбції домішок посилюється, пористість може збільшуватися до 75-80 %. Залежно від характеру поверхневих функціональних груп, їх кількості, співвідношення і форми адсорбенту, отриманий на основі соняшникового лушпиння проявляє комплексоутворюючі, іонообмінні, електронообмінні або каталітичні властивості.

Єдиним недоліком цього адсорбенту є злиплення при очищенні олій, але це легко усувається в процесі регенерації. При цьому адсорбційна ємкість не втрачається, а навіть декілька підвищується (при сушці в зваженому шарі).

При мікроскопічному дослідженні олії з адсорбентом з лушпиння і активованим вугіллям (для порівняння) встановлено, що частинки і агрегати адсорбенту оточені ореолом жовтого кольору з олії завтовшки від 0,02 мкм до 0,05 мкм, що підтверджує адсорбційну здатність нового адсорбенту. Частинки вугілля оточені шаром олії на порядок менше (рис. 3.3). Результати адсорбційного очищення соняшникової олії досліджуваним адсорбентом представлені в табл. 3.2.

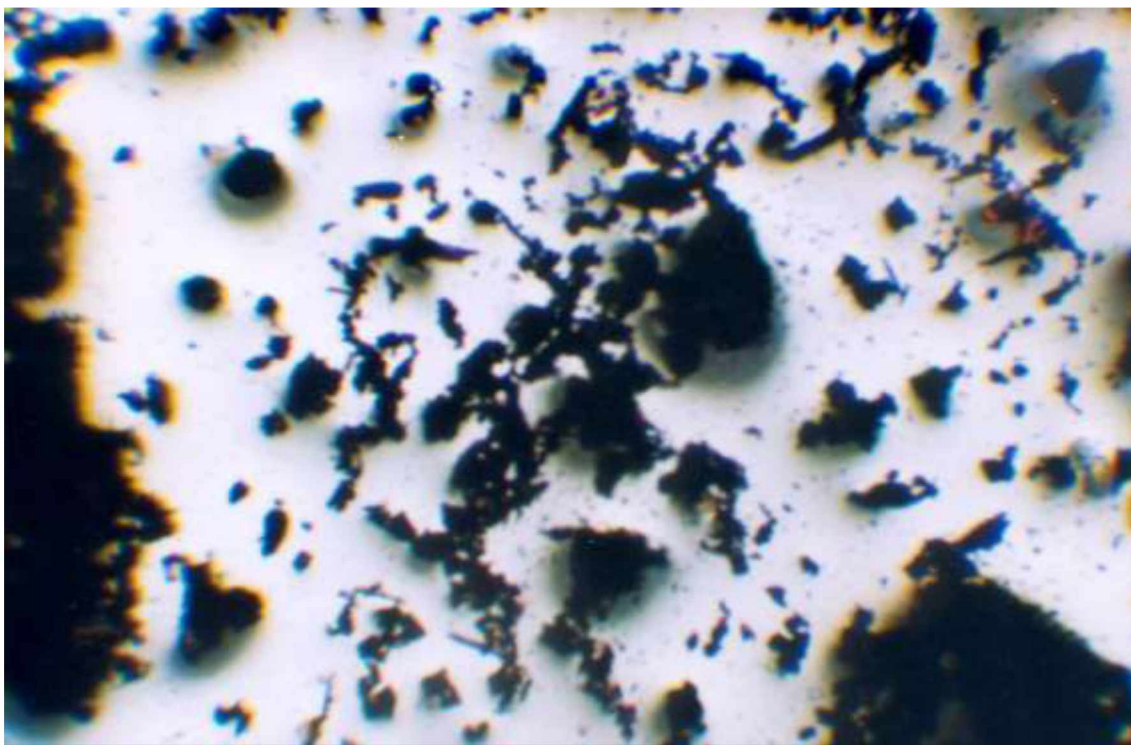


Рисунок 3.3 - Соняшникова олія з адсорбентом з лушпиння

Таблиця 3.2 - Якісні показники адсорбційного очищення соняшникової олії

| Показники                               | Вихідна олія | Після адсорбції |
|---|--------------|-----------------|
| Вологість, %                            | 0,12         | 0,04            |
| КЧ, мг КОН/г                            | 7,46         | 1,8             |
| ПЧ, :78, ½ ммоль О/кг                   | 0,101        | 0,0358          |
| ЦЧ, мг I <sub>2</sub>                   | 15           | 6               |
| Кількість іонів металів:                |              |                 |
| міді, мг/кг                             | 0,44         | 0,022           |
| заліза, мг/кг                           | 0,68         | 0,034           |
| Кількість фосфоліпідів (мас. доля Р), % | 1,3          | 0,1             |

Ефект вилучення жирних кислот і фосфоліпідів складає відповідно 70% і 95% (рис. 3.4 і 3.5).

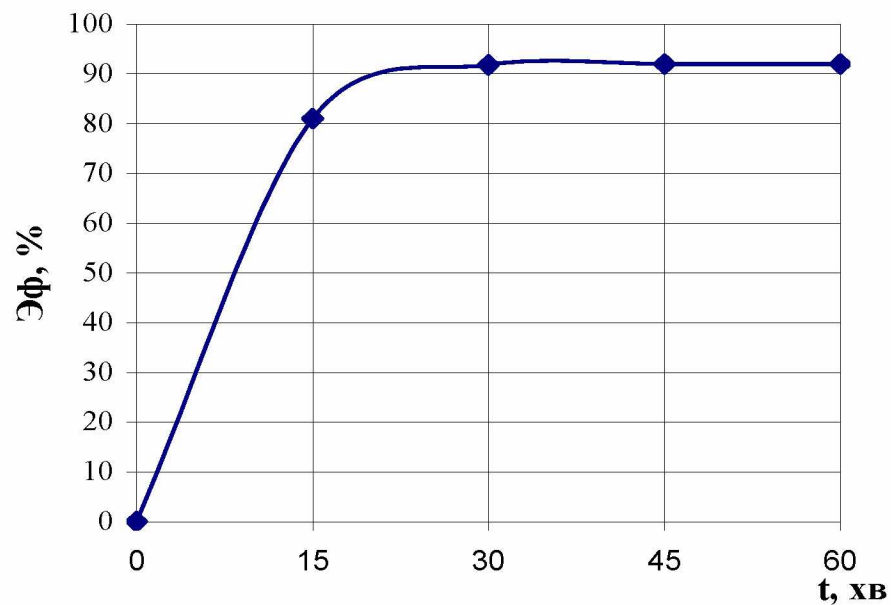


Рисунок 3.4 - Ефект вилучення жирних кислот з олії

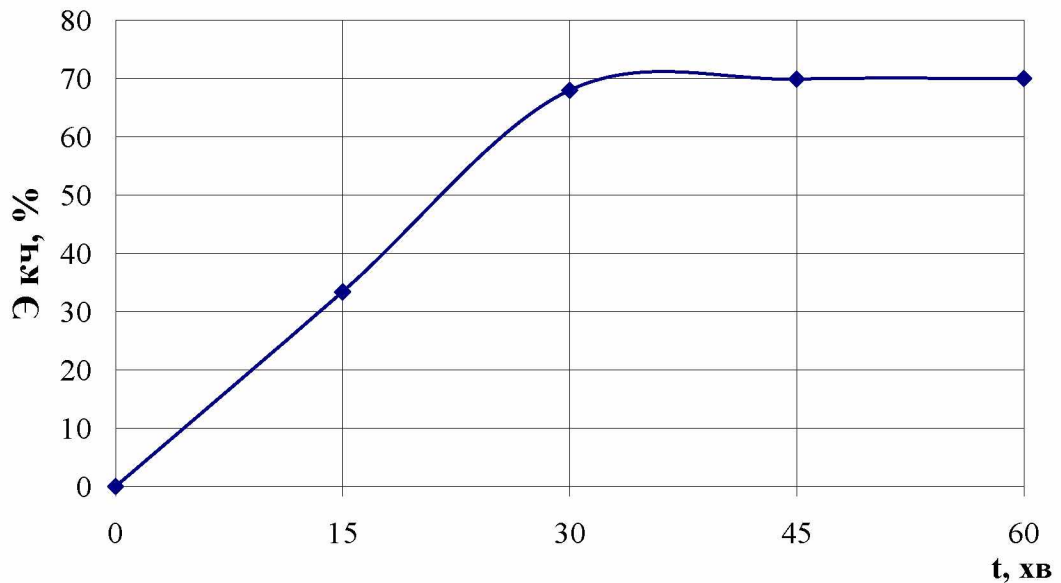


Рисунок 3.5 - Эффект вылучення фосфоліпідів з олії

### 3.3. Дослідження технологічних параметрів адсорбційного очищення соняшникової олії

Проведені дослідження технологічних параметрів адсорбційного очищення соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння. Контрольним показником ступеня очищення прийнята зміна значення кислотного числа в результаті очищення.

Досліджена зміна температури процесу від 25<sup>0</sup>С до 60<sup>0</sup>С залежно від часу взаємодії модифікованого адсорбенту з соняшниковою олією (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 - Залежність зміни КЧ від часу контакту адсорбенту з олією

| Кислотне число, мг КОН/г при тривалості, хв | Температура, °С |      |      |
|---|-----------------|------|------|
|   | 25              | 40   | 60   |
| 15  | 2,5             | 2,45 | 2,2  |
| 20  | 2,4             | 2,36 | 2,16 |
| 30  | 2,2             | 2,21 | 2,1  |
| 40  | 2,2             | 2,20 | 2,1  |

За результатами досліджень можна зробити висновок, що найбільше зменшення кислотного числа відбувається при 60<sup>0</sup>С при часі адсорбції 30 хв.

Визначена залежність зміни кислотного числа при зміні швидкості перемішування олії з адсорбентом і кількості адсорбенту (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 - Залежність зміни КЧ від технологічних параметрів очищення

| Кислотне число, мг КОН/г                     | Кількість адсорбенту, г |     |     |      |
|--|-------------------------|-----|-----|------|
|  | 1                       | 2   | 3   | 4    |
| при швидкості перемішування, с <sup>-1</sup> |                         |     |     |      |
| 1,67   | 2,5                     | 2,1 | 1,9 | 1,86 |
| 1,83   | 2,3                     | 2,1 | 1,9 | 1,84 |
| 2,0  | 2,2                     | 2,0 | 1,8 | 1,76 |
| 2,17   | 2,2                     | 2,0 | 1,8 | 1,76 |

Визначено, що ефективним є 3 г адсорбенту і швидкість перемішування 2 с<sup>-1</sup>. Збільшення швидкості перемішування до 2,17 с<sup>-1</sup> не дає значної зміни кислотного числа соняшникової олії після контакту з модифікованим адсорбентом. Технологічні параметри адсорбційного очищення представлені в табл. 3.5

Таблиця 3.5 - Технологічні показники адсорбційного очищення соняшникової олії

| Показники                                | Витрата |
|--|---------|
| Олія, кг                                 | 1000    |
| Адсорбент, кг                            | 30      |
| Температура, <sup>0</sup> С              | 60      |
| Час, хв                                  | 30      |
| Швидкість перемішування, с <sup>-1</sup> | 2       |

## Висновки

1. Визначено, що процес адсорбційного очищення нерафінованої соняшникової олії відбувається при низьких температурах ( $60^{\circ}\text{C}$ ) під атмосферним тиском і може бути реалізований на устаткуванні, що діє по стандартній схемі адсорбційного очищення.

2. Виявлено, що під дією модифікованого адсорбенту відбувається розкладання мила і вилучення жирової фази (до 97,5%), яку без додаткової обробки можна використовувати на технічні потреби; модифікований адсорбент знижує вміст фосфоліпідів на 92 %, вільних жирних кислот - 70 %, пероксидних з'єднань – 65 %, кольорових речовин - 60 % і є абсолютно індиферентним відносно ацилгліцеридів соняшникової олії.

## 4. РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РЕАЛІЗАЦІЇ РОЗРОБОК У ВИРОБНИЦТВІ

### 4.1. Особливості виробничого випробування результатів роботи

Виробництво рослинної олії здійснює олієдобувна галузь переробки сільськогосподарської продукції, яка є одна з ведучих галузей. Головною її продукцією є: рослинна і технічна олія, допоміжною - білки, харчового і кормового призначення, що отримується з обезжиреного насіння і плодів. Рослинні харчові олії разом з іншими продуктами складають основу раціону харчування людини. Їх використовують у їжу як у чистому виді (салатні олії), так і у виді різних продуктів, що отримують у процесі переробки олій - маргарин, кулінарний жир, майонез і ін. Технічні мастила використовують для одержання жирних кислот, що використовується як хімічна сировина при приготування мила і миючих засобів. Окислені олії використовуються у виробництві оліф, лаків і фарб. Деякі види рослинних олій використовуються як розчинники для лікарських препаратів і виробництва косметичних товарів.

Таким чином, впровадження розроблених удосконалень при виробництві рослинних олій направлені на підвищення якості виконання технологічного процесу та його економічної ефективності.

За результатами проведених теоретичних і експериментальних досліджень запропонована технологічна схема очищення олії (рис. 4.1).

Олія з ємкості 1 насосом 2 подається в змішувач з мішалкою 3 для адсорбційного очищення олії, куди завантажуються адсорбент з лущиння. Очищення олії проходить протягом 30 хв. при температурі 60<sup>0</sup>С, швидкість перемішування 2 с<sup>-1</sup>. Очищена олія насосом 4 подається на фільтр - прес 5, де фільтрується від адсорбенту і поступає в приймач для вибіленої олії 6.

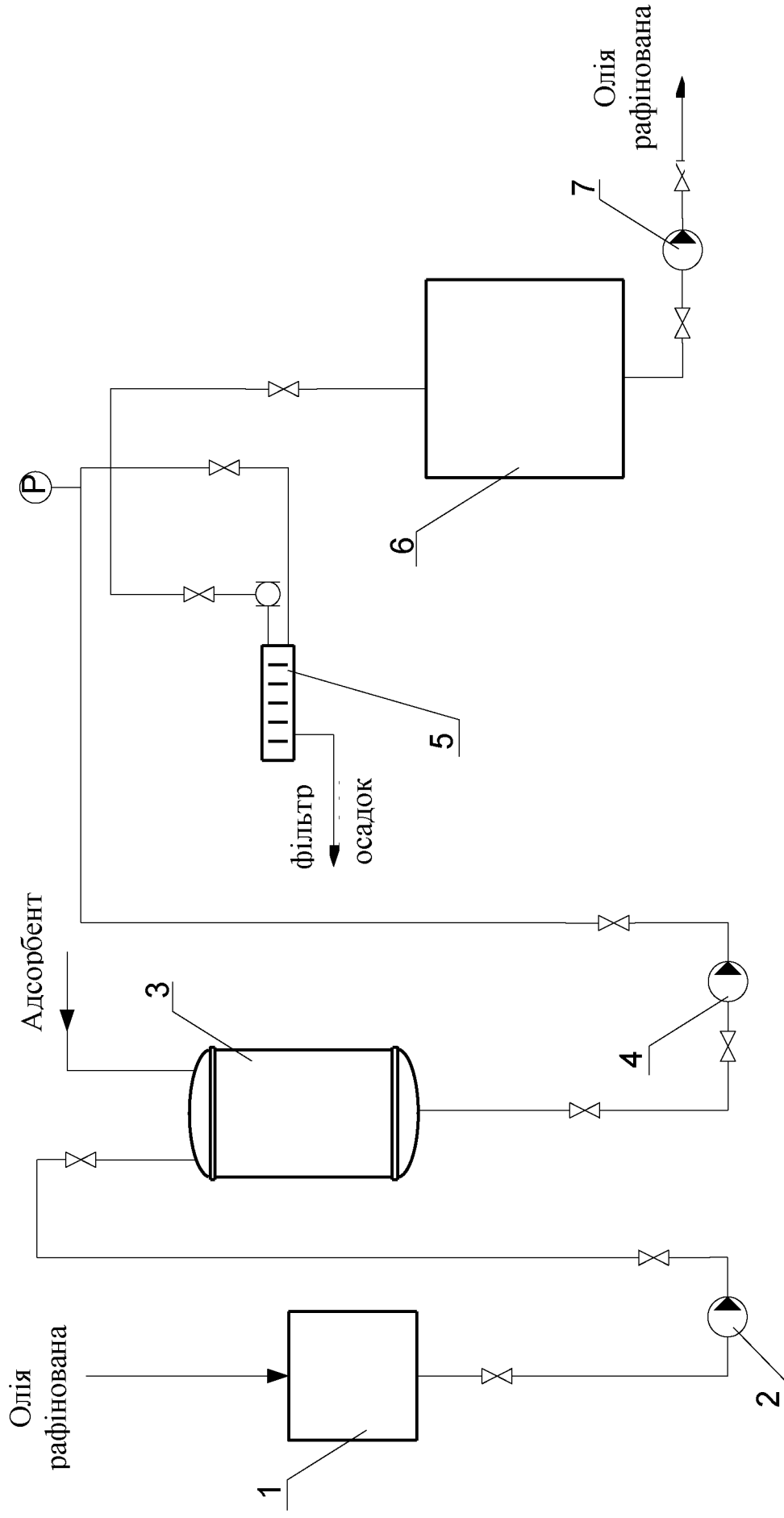


Рисунок 4.1 - Технологічна схема очищення соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння  
 1 — ємкість початкової олії; 2 — насос-дозатор олії; 3 — змішувач; 4, 7 — насос; 5 — фільтр-прес;  
 6 — приймач відбіленої олії

Таким чином, технологія адсорбційного очищення соняшникової олії із застосуванням модифікованого адсорбенту може бути реалізована на устаткуванні цехів рафінувань олієжирових комбінатів, що діє, по стандартній технологічній схемі очищення.

#### **4.2. Екологічна експертиза**

Екологічна експертиза – це вид науково-практичної діяльності спеціально вповноважених державних органів і громадських формувань з метою виявлення шкідливого впливу об'єктів екологічної експертизи на навколишнє природне середовище і здоров'я людини [34].

Задачею законодавства про екологічну експертизу є регулювання відносин в області екологічної експертизи для забезпечення екологічної безпеки, охорони оточуючого середовища, раціонального використання і відтворення природних ресурсів, захисту екологічних прав і інтересів громадян та держави.

Мета екологічної експертизи - попередження шкідливого впливу антропогенної діяльності на стан навколишнього природного середовища, а також оцінка ступеня екологічної безпеки господарчої діяльності і екологічної ситуації на окремих територіях та об'єктах.

Екологічній експертизі можуть підлягати екологічно небезпечні діючі об'єкти та комплекси.

Завданням екологічної експертизи є:

- а) визначення екологічної безпеки господарювання та іншої діяльності, яка може нині або в майбутньому прямо або посередньо негативно вплинути на стан навколишнього середовища;
- б) встановлення відповідності передпроектних, передпланових, проектних та інших рішень вимогам законодавства про охорону навколишнього середовища;

в) оцінка повноти й обґрунтованості передбачуваних заходів щодо охорони навколишнього природного середовища та здоров'я населення, яка здійснюється Міністерством охорони навколишнього природного середовища разом із Міністерством охорони здоров'я України.

Екологічна експертиза може бути державна і громадська та інша.

Державна екологічна експертиза проводиться експертними підрозділами чи спеціально створюваними комісіями спеціально уповноваженого центрального органу виконавчої влади з питань екології та природних ресурсів та його органів на місцях на основі принципів законності, наукової обґрунтованості, комплексності, незалежності, гласності та довгострокового прогнозування.

Громадська екологічна експертиза здійснюється незалежними групами спеціалістів з ініціативи громадських об'єднань, а також місцевих органів влади за рахунок їх власних коштів або на громадських засадах.

Інші екологічні експертизи можуть здійснюватися за ініціативою заінтересованих юридичних і фізичних осіб на договірній основі із спеціалізованими еколого-експертними органами і формуваннями.

Суб'єктами екологічної експертизи є:

1) Спеціально уповноважений центральний орган виконавчої влади з питань екології та природних ресурсів, його органи на місцях, створювані ними спеціалізовані установи, організації та еколого-експертні підрозділи чи комісії;

3) інші державні органи, місцеві Ради і органи виконавчої влади на місцях відповідно до законодавства;

4) громадські організації екологічного спрямування чи створювані ними спеціалізовані формування;

5) інші установи, організації та підприємства, в тому числі іноземні юридичні і фізичні особи, які залучаються до проведення екологічної експертизи;

б) окремі громадяни в порядку, передбаченому цим Законом та іншими актами законодавства.

В даній роботі проводиться громадська екологічна експертиза комплексу по виробництву рослинної олії.

Відстань від переробного комплексу до найближчих водоймищ складає близько 200 м, а до житлових будівель близько 800 м. Виробництво рослинної олії з насіння соняшника на даному комплексі є безвідходним. Тобто відсутні будь-які рештки виробництва, які підлягали б утилізації, за межами комплексу. В ході виробничого процесу виникає лише два компонента, що потребують подальшого обробітку:

- 1) лузга насіння соняшника;
- 2) стічні води.

Лузга насіння соняшника утилізується прямо на лінії. Вона використовується як матеріал для очищення рослинної олії.

Стічні води, що збираються у каналізації комплексу, відкачуються до селищних очисних споруд, які розташовані на відстані 3500 м від об'єкта.

По периметру, насаджено дерева та кущі, які являються «земними фільтрами».

Підлога всіх виробничих та складських приміщень залізобетонна, що дає змогу запобігати потраплянню рослинного масла та технічних речовин в ґрунт і підземні води.

Зовнішні і внутрішні стіни комплексу виконані з звукоізоляційного матеріалу, що дає змогу поглинати шкідливі для людини шуми технологічного обладнання.

До екологічних переваг удосконалення технологічної лінії виробництва олії слід віднести – мінімізація негативного впливу на природне довкілля через безвідходність виробництва.

Як ми бачимо з наведеного вище, даний комплекс з виготовлення рослинної олії з насіння соняшника не становить загрози ні для

навколишнього середовища, а ні для людей, що працюють на ньому а вироблена продукція має наступні переваги:

- здорове, екологічно чисте й безпечне харчування;
- висока якість продуктів, їх свіжість та кращі смакові якості;
- збереження природного середовища в процесі виробництва;
- продукти не містять добавок.

### **4.3. Охорона праці**

Серед різних факторів виробництва, які можуть спричинити певні дії на людину, виділяють шкідливі й небезпечні виробничі фактори.

Будь-який шкідливий або небезпечний виробничий фактор може діяти на людину лише у певних умовах. Це поняття має надзвичайно важливе значення при вивченні й дослідженні механізмів дії таких факторів на людину та їх наслідків.

Небезпечні й шкідливі виробничі фактори, відповідно до ГОСТ 12.0.003-74 поділяють на: фізичні, хімічні, біологічні й психофізіологічні. При розробці заходів запобігання виробничому травматизму й захворюваності працюючих, спеціалістів найбільше цікавлять шкідливі та небезпечні виробничі фактори [35].

Небезпечні виробничі фактори поділяють на явні, якщо їх дія на людину очевидна і для її запобігання необхідні певні заходи і які потенційно можуть діяти на людину при певних її діях, виникненні аварій та в інших небезпечних умовах.

При встановленні причинно-наслідкових зв'язків між подіями, що призвели до травми працюючого, необхідно розрізнити поняття "нешасний випадок" і "травма". Травма є випадковою подією внаслідок дії небезпечного виробничого фактора на людину. Поняття "нешасний випадок" пояснює

достовірність факту виникнення травми, а тому його окремою подією вважати не можна.

У процесі роботи людина може потрапляти в небезпечну зону внаслідок відсутності там необхідного огороження, сигнальних пристроїв або попереджувальних знаків та написів, порушення відповідних правил, допущеної помилки або внаслідок аварії. При цьому виникає можливість дії на неї небезпечного виробничого фактора. Кожну дію, внаслідок якої людина потрапляє до небезпечної зони, позначено як небезпечну.

Вичерпні знання обставин, внаслідок яких виник нещасний випадок або може статися аварія, травм а чи більш важкі наслідки, необхідні для глибокого розуміння процесу зародження, нормування та виникнення небезпечних ситуацій - випадкових явищ, що передують травмам, аваріям, катастрофам.

Аналіз небезпечних умов, які існують чи виникають безпосередньо на виробництві показав, що їх можна поділити на групи, які [35]:

- характеризують стан або рівень безпеки виробничого обладнання або певного робочого місця, конструктивні недоліки конкретного вузла чи машини, та інші;
- спонукають працюючого допускати помилок у процесі роботи, низька кваліфікація працюючого та рівень знань з охорони праці;
- відсутність відповідного контролю за дотриманням правил з охорони праці;
- створюють можливість проникнення працюючого у небезпечну зону.

Якщо внаслідок аварії технічної системи виникли травми у людей, то сам випадок травми необхідно розглянути як подію, що є наслідком аварії. Це стосується тих систем, у яких підсистемами одночасно є машина і людина. Якщо при функціонуванні таких систем з ладу вийшла машина, раптово припинивши свої функції внаслідок руйнування окремих деталей або самої машини, і це привело до значного матеріального збитку, то таке випадкове явище необхідно назвати аварією.

Всяке порушення аналітичної цілості організму або його функцій внаслідок дії на людину дії будь-якого небезпечного фактора визначається як травма.

Оскільки при функціонуванні людино-машинних систем такі явища як травми, аварії та катастрофи, мають дуже близькі механізми формування та виникнення, у подальшому ці явища будуть описуватись паралельно (рис.4.2).

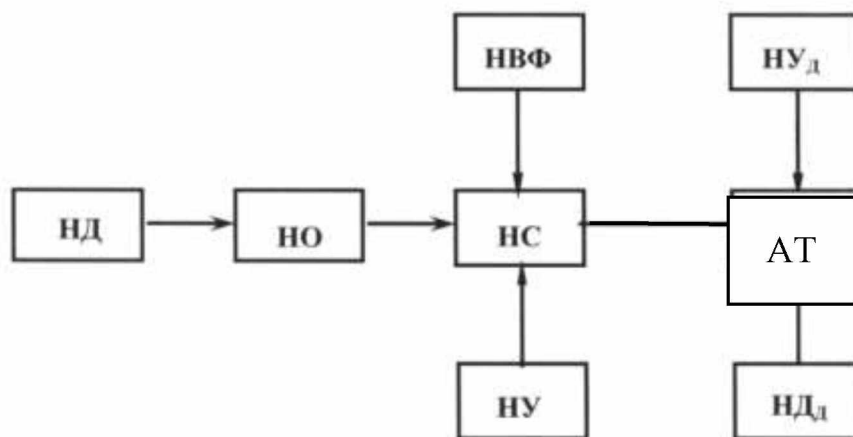


Рисунок 4.2 - Блок-схема формування та виникнення травмонебезпечних аварійних та катастрофічних ситуацій:

НВФ - небезпечний виробничий чинник;

НУ - небезпечні умови;

НД -небезпечні дії;

НО - небезпечні обставини;

НС - небезпечна ситуація;

А - аварія;

Т –травма.

Аналіз процесу формування травмонебезпечних і аварійних ситуацій при виробництві рослинної олії представлений в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 - Аналіз формування травмонебезпечних і аварійних ситуацій при виробництві рослинної олії

| Вид робіт, виробничий підрозділ, виробниче обладнання, робоче місце | Виробнича небезпека   |  |                                  | Можливі наслідки | Заходи запобігання небезпечним ситуаціям   |
|---|---|--|----------------------------------|------------------|--|
|   | Небезпечна умова (НУ)   | Небезпечна дія (НД)  | Небезпечна ситуація (НС)         |                  |  |
| 1. Завантаження насіння   | Завантажувальна яма не обладнана запобіжником НУ                            | Водій само-скиду заїхав на естакаду і не обменувавши яму вивантажив насіння НД | Засипання людини насінням НС     | Травма           | Завантажувальна яма норії повинна бути обладнана запобіжною решіткою   |
| Модель процесу: НУ → НД → НС → Т                                    |   |  |                                  |                  |  |
| 2. Обслуговування верхньої частини обладнання за допомогою драбини  | Робота на висоті НУ   | Можливість проковзування драбини в наслідок слизької підлоги НД                | Падіння працівника НС            | Травма           | Користуватися надійною драбиною в кінці якої повинні бути оббиті матеріалом що не дає можливості проскользування |
| Модель процесу: НУ → НД → НС → Т                                    |   |  |                                  |                  |  |
| 3. Вентиляція приміщення  | Пасова передача від електричного двигуна до вентилятора немає огороження НУ | Можливий випадковий контакт працюючого з відкритим приводом НД                 | Захват одягу (рук) працюючого НС | Травма           | Пасовий привід вентилятора, необхідно обгородити   |
| Модель процесу: НУ → НД → НС → Т                                    |   |  |                                  |                  |  |
| 4. Конвеср  | Усунення несправностей обладнання НУ  | Можливе вмикання двигуна НД  | Захват одягу (рук) працюючого НС | Травма           | Всі роботи по обслуговуванню та усуненню несправностей проводити на непрацюючій установці при вимкненому двигуні |
| Модель процесу: НУ → НД → НС → Т                                    |   |  |                                  |                  |  |
| 5. Робота зерної камери   | Нагрів в процесі роботи зерної камери до температури 100°C НУ               | Можливий випадковий контакт з нагрівальними елементами НД                      | Отримання термічного опіку НС    | Травма           | Заборонити братися руками за підігрівальні елементи. Провести позаплановий інструктаж.                           |
| Модель процесу: НУ → НД → НС → Т                                    |   |  |                                  |                  |  |

#### 4.4. Економічна ефективність впровадження результатів роботи

Одною з основних характеристик удосконаленого технологічного процесу очищення олії при отриманні адсорбенту з соняшникового лушпиння є техніко-економічна ефективність. Для розрахунку основних техніко-економічних показників необхідно визначити наступні параметри:

- вартість основного технологічного устаткування;
- вартість будівель і споруд;
- вартість амортизаційних відрахувань від вартості устаткування, будівель і споруд ;
- річні витрати на утримання будівель, ремонт устаткування;
- кількість основних працюючих, допоміжних працівників;
- вартість електроенергії, сировини і матеріалів.

Після визначення перерахованих вище показників проводиться розрахунок собівартості продукції з урахуванням цехових і комерційних витрат.

По встановлених цінах і прейскурантах на аналогічну продукцію і отриманій собівартості розраховується прибуток, який можна отримати при реалізації продукції і термін окупності виробництва.

Перелік основного технологічного устаткування визначається на підставі технологічної схеми виробництва. Вартість основного устаткування визначається за відповідними показниками і прейскурантами і приведена в табл. 4.3.

У технологічному процесі використовується устаткування з електроприводом, перелік якого приведений в табл. 4.4.

Вартість 1 м<sup>2</sup> панельної будівлі 803,5 грн /м<sup>2</sup>. Площа будови складає:

$$S = a \cdot b, \quad (4.1)$$

де  $a$  – довжина будівлі, м;

$b$  - ширина, м.

$$S = 18 \cdot 22,5 = 406 \text{ м}^2.$$

Таблиця 4.2 - Розрахунок вартості основного технологічного устаткування

| Найменування                               | Кількість | Ціна обладнання,<br>грн | Вартість,<br>грн. |
|--|-----------|-------------------------|-------------------|
| Завантажувач                               | 1         | 10000                   | 10000             |
| Насос - дозатор                            | 3         | 1500                    | 4500              |
| Транспортер                                | 6         | 2500                    | 15000             |
| Сушарка                                    | 1         | 7000                    | 7000              |
| Вентилятор                                 | 1         | 1000                    | 1000              |
| Шнекова мішалка                            | 1         | 5000                    | 5000              |
| Ємкість для H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 3         | 5000                    | 15000             |
| Ємкість для H <sub>2</sub> O               | 2         | 1000                    | 2000              |
| Бункер                                     | 2         | 2000                    | 4000              |
| Адсорбер                                   | 1         | 5000                    | 5000              |
| Фільтр                                     | 1         | 7000                    | 7000              |
| Всього                                     |           |                         | 75500             |

Таблиця 4.3 - Розрахунок вартості устаткування з електроприводом

| Найменування    | Кількість | Потужність<br>приводу, кВт | Сумарна<br>потужність, кВт |
|-----------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Завантажувач    | 1         | 10                         | 10                         |
| Насос-дозатор   | 3         | 2                          | 6                          |
| Реактор         | 1         | 15                         | 15                         |
| Транспортери    | 6         | 5                          | 30                         |
| Вентилятор      | 1         | 5                          | 5                          |
| Кран-балка      | 1         | 10                         | 10                         |
| Шнекова мішалка | 1         | 5                          | 5                          |
| Сушарка         | 1         | 15                         | 15                         |
| Всього          |           |                            | 96                         |

Тоді вартість будівель і споруд, з урахуванням монтажних робіт складе:

$$P = S \cdot Ц, \quad (4.2)$$

де  $C$  - вартість  $1\text{ м}^2$  панельної будівлі, грн.;

$S$  - площа будівлі,  $\text{м}^2$ .

$$P = 406 \cdot 803,5 = 326268 \text{ грн.}$$

Амортизаційні відрахування від основного устаткування складають:

$$A_1 = A_1^1 + A_1^2, \quad (4.3)$$

де  $A_1^1$  – вартість устаткування з електроприводом (16,7% від вартості основного устаткування), грн.;

$A_1^2$  – вартість ємкостей, бункерів (10% від вартості устаткування), грн

$$A_1^1 = A \cdot n, \quad (4.4)$$

де  $A$  - вартість основного устаткування, грн.;

$n$  - відсоток від вартості основного устаткування,  $n = 16,7\%$ ;

$$A_1^1 = 75500 \cdot 16,7 = 12608,5 \text{ грн.}$$

$$A_1^2 = A \cdot n, \quad (4.5)$$

де  $n$  – відсоток від вартості основного устаткування,  $n = 10\%$ ;

$$A_1^2 = 75500 \cdot 10 = 7550 \text{ грн.}$$

$$A_1 = 12608,5 + 7550 = 20158,5 \text{ грн.}$$

Амортизаційні відрахування від будівель і споруд визначаються по формулі:

$$A_2 = 0,045 \cdot C, \quad (4.6)$$

де  $C$  – вартість споруд і будівель, грн.;

0,045 – процент амортизації будівель і споруд.

$$A_2 = 0,045 \cdot 326268 = 14628 \text{ грн.}$$

Капітальні витрати на споруди виробництва складаються з вартості устаткування і всіх амортизаційних відрахувань:

$$K = A_1 + A_2 + S, \quad (4.7)$$

де  $S$  – вартість устаткування, грн.

$$K = 20158,5 + 14628 + 75500 = 110286,5 \text{ грн.}$$

Витрати на капітальний ремонт складають 3% від капітальних витрат на споруди виробництва:

$$KP_1 = 0,03 \cdot K. \quad (4.8)$$

$$KP_1 = 0,03 \cdot 110286,5 = 3308,5 \text{ грн.}$$

Витрати на поточний ремонт складають:

$$PP = (\sum A + KP) / 2, \quad (4.9)$$

де  $\sum A$  – сума амортизаційних відрахувань від основного устаткування, будівель і споруд

$$PP = (34786,5 + 3308,5) / 2 = 19047,5 \text{ грн.}$$

Таким чином, витрати на устаткування, споруди, будівлі, амортизацію, всі види ремонту, складають:

$$\sum S = 75500 + 326268 + 20158,5 + 14628 + 3308,5 + 19047,5 = 458910,5 \text{ грн.}$$

Загальні витрати на устаткування, споруди, будівлі, амортизацію і всі види ремонту складає 25% от  $\sum S$

$$\sum S_1 = \sum S \cdot 0,25. \quad (4.10)$$

$$S_1 = 458910,5 \cdot 0,25 = 114727,6 \text{ грн.}$$

Загальні витрати на виробництво адсорбенту складають:

$$\sum S_2 = \sum S - \sum S_1. \quad (4.11)$$

$$\sum S_2 = 458910,5 - 114727,6 = 344183 \text{ грн.}$$

Капітальний ремонт складає суму амортизаційних відрахувань від основного устаткування, будівель і споруд, а також суму витрат на капітальний ремонт споруди виробництва і поточний ремонт:

$$KP = A_1 + A_2 + KP + PP. \quad (4.12)$$

$$KP = 20158,5 + 14628 + 3308,5 + 19047,5 = 57142,5 \text{ грн.}$$

Вартість електроенергії для устаткування складає:

$$E = \sum P \cdot C \cdot T_r, \quad (4.13)$$

де  $\sum P$  – сумарна потужність електроустаткування, кВт;

$C$  – вартість 1 кВт електроенергії, грн;

$T_r$  - час роботи електрообладнання за рік, год.

$$E = 96 \cdot 2,445 \cdot 2016 = 47416 \text{ грн.}$$

Далі проводимо розрахунок собівартості продукції, початкові дані для розрахунку приведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 - Розрахунок собівартості продукції

| Сировина і матеріали                                       | Вартість, грн. | Вартість на 1т адсорбенту, грн. |
|--|----------------|---------------------------------|
| Сировина   |                | 600                             |
| Витрати на амортизацію                                     | 34786,5        | 34,77                           |
| Зарплата працівників                                       | 65400          | 65,4                            |
| Витрати на електроенергію                                  | 47416          | 47,416                          |
| Цехова собівартість  |                | 748                             |
| Комерційні витрати (2% від цехової собівартості продукції) |                | 14,96                           |
| Цехові витрати (3% від цехової собівартості продукції)     |                | 22,44                           |
| Повна собівартість продукції                               |                | 785                             |

Ринкова вартість 1т адсорбенту складає  $785 \cdot 1,3 = 1021$  грн.

Тоді прибуток цеху за рахунок реалізації продукції:

$$P = Q \cdot (C - C), \quad (4.14)$$

де  $Q$  – кількості сорбенту, т;

$C$  - ціна 1т адсорбенту на ринку, грн;

$C$  - повна собівартість 1т сорбенту, грн.

$$P = 1000(1021 - 785) = 236000 \text{ грн.}$$

Прибуток з урахуванням податків складає:

$$D = P (1 - 0,3).$$

$$D = 236000 (1 - 0,3) = 165200 \text{ грн.}$$

Термін окупності виробництва:

$$T_o = \sum S_2 / D. \quad (4.15)$$

$$T_o = 344183 / 165200 = 2,08 \text{ років.}$$

Для оцінки доцільності проведених економічних розрахунків процесу отримання адсорбенту з соняшникового лущиння, проведемо порівняльний аналіз ринкової вартості отриманого адсорбенту з його найбільш поширеними зарубіжними аналогами. Порівняльний аналіз приведений в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Порівняльний аналіз ринкової вартості адсорбентів

| Найменування адсорбенту            | Вартість, грн./ кг |
|------------------------------------|--------------------|
| Силікагель “Трісил”, США           | 23                 |
| Активоване вугілля                 | 20,8               |
| “Nobelin FF”, Словачія             | 4,6                |
| Адсорбент з соняшникового лушпиння | 2,041              |

За результатами економічного аналізу можна зробити висновок, що ринкова вартість отриманого адсорбенту в 2,5 разу менше вартості словацького адсорбенту "Nobelin FF" і в 10 разів менше вартості активованого вугілля.

### **Висновки**

1. Розроблена технологічна схема очищення соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння. Розроблений процес адсорбційного очищення соняшникової олії рекомендується до впровадження на підприємствах галузі для виробництва якісних рослинних олій.

2. Вартість отриманого адсорбенту в 2,5 разу менше вартості словацького адсорбенту "Nobelin FF" і в 10 разів менше вартості активованого вугілля, що найбільше використовується в переробній галузі при очищенні соняшникової олії.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В даний час в переробній промисловості використовуються переважно такі адсорбенти: кислотньо-активовані вибільні глини, силікатні адсорбенти, активоване вугілля, які не забезпечують якісне виконання технологічного процесу очищення олії. Адсорбенти, що отримані на основі рослинних компонентів не знайшли широкого застосування, із-за відсутності належних досліджень.

2. Визначено, що процес адсорбційного очищення нерафінованої соняшникової олії відбувається при низьких температурах ( $60^{\circ}\text{C}$ ) під атмосферним тиском і може бути реалізований на устаткуванні, що діє по стандартній схемі адсорбційного очищення.

3. Виявлено, що під дією модифікованого адсорбенту відбувається розкладання мила і вилучення жирової фази (до 97,5%), яку без додаткової обробки можна використовувати на технічні потреби; модифікований адсорбент знижує вміст фосфоліпідів на 92 %, вільних жирних кислот - 70 %, пероксидних з'єднань – 65 %, кольорових речовин - 60 % і є абсолютно індиферентним відносно ацилгліцеридів соняшникової олії.

4. Розроблена технологічна схема очищення соняшникової олії адсорбентом на основі лушпиння. Розроблений процес адсорбційного очищення соняшникової олії рекомендується до впровадження на підприємствах галузі для виробництва якісних рослинних олій.

5. Вартість отриманого адсорбенту в 2,5 разу менше вартості словацького адсорбенту "Nobelin FF" і в 10 разів менше вартості активованого вугілля, що найбільше використовується в переробній галузі при очищенні соняшникової олії.