

П.Ф. ПЕТИК, канд. техн. наук, директор, УкрНДІОЖ НААНУ, Харків;

І.П. ПЕТИК, канд. техн. наук, н. с., УкрНДІОЖ НААНУ, Харків

НАУКОВЕ ОБГРУНТУВАННЯ РАЦІОНАЛЬНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ СОАПСТОКІВ ПРИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЖИРІВ В СИСТЕМІ СЕЛЕКТИВНИХ РОЗЧИННИКІВ

Стаття присвячена комплексному дослідженню граничної розчинності соапстоків ряду жирних кислот і ряду рослинних олій в системі селективних розчинників – воді, гліцерині та етанолі (ВГЕ) в заданому діапазоні температур. Проаналізовано результати дослідження, отримано регресійні моделі залежностей розчинності соапстоків окремих жирних кислот та їх сумішей в системі ВГЕ від температури, а також обґрунтовано рекомендації щодо розчинності соапстоків олій в системі ВГЕ.

Ключові слова: рослинні олії, лужна нейтралізація, селективні розчинники, жирні кислоти, соапстоки, гранична розчинність.

Постановка проблеми. В технології жирів популярна так звана дистиляційна нейтралізація – високотемпературний процес видалення вільних жирних кислот, одоруючих та інших летких речовин шляхом відгону під вакуумом з перегрітою парою як спосіб, що дозволяє відмовитися від такого продукту відходу як соапсток. Але під час дистиляційної рафінації жирів відбуваються такі неусувні процеси, як: втрата біологічно активних речовин (токоферолів і стеролів), позиційна і геометрична ізомеризація вільних і зв'язаних жирних кислот, окиснення жирів, що інтенсивно перетікає при високих температурах фізичної рафінації [1].

Тому сьогодні доцільно переглянути повернення до класичних технологій лужної нейтралізації, а зокрема до нейтралізації в мильно-лужному розчині як найбільш енергозберігаючому способі видалення вільних жирних кислот. Саме безперервна нейтралізація олій та жирів у мильно-лужному середовищі відрізняється максимальним зближенням,

© П.Ф. Петік, І.П. Петік. 2015

майже повним суміщенням за часом реакції нейтралізації вільних жирних кислот з подальшим процесом розчинення мила, що утворюється. Це дозволяє отримувати якісний нейтралізований жир з мінімальним вмістом мила, а соапстоки – з мінімальним вмістом нейтрального жиру [2]. Окремими недоліками даного способу нейтралізації є утворення шару емульсії на межі розподілу рафінованої олії та мильно-лужного розчину, що змушує знижувати подачу олії, а для усунення емульсійного шару переривати процес задля його видалення; а також утворення розбавлених соапстоків, які потребують подальшого концентрування шляхом випарювання під вакуумом.

Створення перспективного науково-обґрунтованого способу лужної нейтралізації жирів у мильно-лужному середовищі, який забезпечить максимально ефективно розділення фаз, мінімальні втрати нейтрального жиру і раціональну переробку вторинних продуктів є актуальним науковим завданням.

Сучасний стан проблеми. Техніка та технологія лужної рафінації олій і жирів постійно удосконалюється і розвивається. Для рафінації жирів та олій використовують різноманітні варіанти безперервних і періодичних схем [3]. Широко застосовуються різні технологічні варіанти даного процесу, що відрізняються апаратурним оформленням, кількістю і концентрацією розчинів лугу, що використовується, температурним режимом, концентрацією побічних продуктів процесу. До них відносять лужну рафінацію олій і жирів періодичним способом з водно-сольовою підкладкою, а з безперервних схем найбільшого поширення набули рафінація з розділенням фаз на сепараторах і рафінація в мильно-лужному середовищі [4, 5].

Дослідження в напрямку удосконалення технології нейтралізації олій та жирів описано в роботах таких науковців як А.Г. Стеринчук, А.А. Ливинский, J. Crengros, Allan S. Hodgson та інших.

В наших попередніх дослідженнях обґрунтовано і обрано компоненти системи селективних розчинників – воду, гліцерин і етанол (ВГЕ), досліджено вплив поверхнево-активних властивостей системи ВГЕ на процес нейтралізації жирних кислот, а також досліджено вплив густини системи ВГЕ на процес нейтралізації жирних кислот [6, 7].

Виходячи з вищенаведеного, виникає питання визначення раціональної концентрації соапстоків при нейтралізації жирів в системі ВГЕ.

Мета і основні задачі дослідження. В даній роботі *об'єктом дослідження* є процес лужної нейтралізації олій в системі селективних розчинників ВГЕ. *Предмет дослідження* – граничні концентрації соапстоків, що отримані в процесі лужної нейтралізації олій та окремих жирних кислот в системі розчинників ВГЕ.

Метою даної роботи є обґрунтування раціональної концентрації соапстоків при нейтралізації жирів в системі ВГЕ. Для досягнення мети треба вирішити *наступні задачі*:

- визначити та проаналізувати граничну розчинність соапстоків ряду жирних кислот в системі ВГЕ;
- визначити та проаналізувати граничну розчинність соапстоків ряду олій в системі ВГЕ;
- обґрунтувати рекомендації щодо розчинності натрієвих солей жирних кислот та їх сумішей в системі ВГЕ.

Результати роботи. Визначено граничну розчинність соапстоків ряду жирних кислот в системі ВГЕ. Результати представлено у вигляді діаграми на рисунку 1.



Рис. 1. Гранична розчинність соапстоків стеаринової (1), пальмітинової (2), міристинової (3), лауринової (4), олеїнової (5), лінолевої (6) і ліноленої (7) жирних кислот в системі ВГЕ при температурі 70 °C

Залежність розчинності мил окремих жирних кислот в системі ВГЕ від температури описуються рівняннями другого ступеня. Рівняння регресії залежності граничної розчинності мил ряду жирних кислот в сис-

темі ВГЕ в діапазоні заданих температур при величині достовірності апроксимації R не менше, ніж 0,93 мають вигляд:

$$S(t)_{СТ} = 0,02 \cdot t^2 - 1,12 \cdot t + 17,34 \text{ (в інтервалі } 60 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (1)$$

де $S(t)_{СТ}$ – розчинність стеарату натрію, %;

$$S(t)_{ПТ} = 0,02 \cdot t^2 - 1,38 \cdot t + 21,87 \text{ (в інтервалі } 60 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (2)$$

$S(t)_{ПТ}$ – розчинність пальмітату натрію, %;

$$S(t)_{МР} = -1,27 \cdot t + 0,02 \cdot t^2 + 18,74 \text{ (в інтервалі } 55 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (3)$$

$S(t)_{МР}$ – розчинність міристату натрію, %;

$$S(t)_{ЛР} = 0,83 \cdot t - 21,25 \text{ (в інтервалі } 40 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (4)$$

$S(t)_{ЛР}$ – розчинність лаурату натрію, %;

$$S(t)_{ОЛ} = -0,01 \cdot t^2 + 1,09 \cdot t + 6,47 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (5)$$

$S(t)_{ОЛ}$ – розчинність олеату натрію, %;

$$S(t)_{ЛН} = -0,005 \cdot t^2 + 0,72 \cdot t + 20,79 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (6)$$

$S(t)_{ЛН}$ – розчинність лінолеату натрію, %;

$$S(t)_{ЛНЛ} = -0,004 \cdot t^2 + 0,58 \cdot t + 26,59 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C)}, \quad (7)$$

$S(t)_{ЛНЛ}$ – розчинність лінолеату натрію, %; t – температура розчинення.

Аналізуючи графічні описи залежностей граничної розчинності мил (рівняння 1 – 7) в системі ВГЕ від температури, можна дійти висновку, що вирішальне значення в характері розчинності солей жирних кислот в системі ВГЕ мають молекулярна маса жирної кислоти та ступінь ненасиченості її молекули.

Найнижча розчинність в системі ВГЕ спостерігається у натрієвих солей стеаринової кислоти (октадеканова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, молекулярна маса – 284,48 г/моль, вуглеводневий ланцюг насичений), небагато вищу розчинність мають натрієві солі пальмітинової (гексадеканова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, молекулярна маса – 256,43 г/моль, вуглеводневий ланцюг насичений), міристинової (тетрадеканова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, молекулярна маса – 228,37 г/моль, вуглеводневий ланцюг насичений), лауринової кислоти (додеканова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, молекулярна маса – 200,3 г/моль, вуглеводневий ланцюг насичений).

Більша ступінь розчинності в основі нейтралізуючого розчину натрієвих солей ненасичених жирних кислот, яка збільшується в ряду: солі олеїнової кислоти (цис-9-октадеценева кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, молекулярна маса – 282,46 г/моль, вуглеводневий ланцюг мононенасиче-

ний), солі лінолевої кислоти (9,12-октадекадієнова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, молекулярна маса – 280,45 г/моль, вуглеводневий ланцюг диненасичений), солі ліноленової кислоти (9,12,15-октадекатриєнова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, молекулярна маса – 278,42 г/моль, вуглеводневий ланцюг триненасичений).

Результати досліджень граничної розчинності натрієвих солей (мил) жирних кислот окремих олій в системі ВГЕ при температурі розчинення 70 °С показано у вигляді діаграми на рисунку 2.

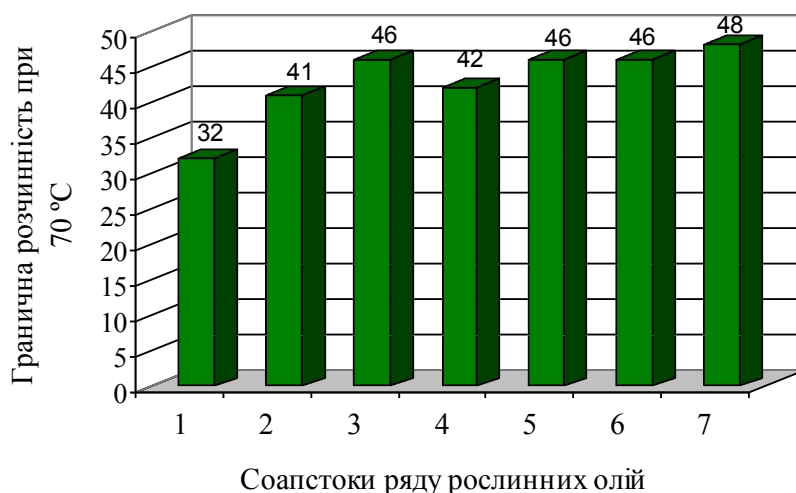


Рис. 2. Гранична розчинність мил пальмового стеарину (1), пальмової (2), кокосової (3), пальмоядрової (4) олій, пальмового олеїну (5), соняшникової (6) і соєвої (7) олій в системі ВГЕ при температурі 70 °С

Залежність розчинності соапстоків окремих олій в системі ВГЕ від температури описуються рівняннями другого ступеня. Рівняння регресії цих залежностей в діапазоні заданих температур при величині достовірності апроксимації R не менш, ніж 0,94 мають такий вигляд:

$$S(t)_{\text{П/СТ}} = 0,02 \cdot t^2 - 1,22 \cdot t + 18,19 \quad (\text{в інтервалі } 55 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (8)$$

де $S(t)_{\text{П/СТ}}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот пальмового стеарину, %;

$$S(t)_{\text{П/О}} = 0,003 \cdot t^2 + 0,53 \cdot t - 12,95 \quad (\text{в інтервалі } 40 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (9)$$

$S(t)_{\text{П/О}}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот пальмової олії, %;

$$S(t)_{\text{К/О}} = -0,005 \cdot t^2 + 1,41 \cdot t - 28,67 \quad (\text{в інтервалі } 30 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (10)$$

$S(t)_{\text{К/О}}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот кокосової олії, %;

$$S(t)_{\text{П/Я/О}} = -0,01 \cdot t^2 + 1,74 \cdot t - 29,72 \quad (\text{в інтервалі } 30 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (11)$$

$S(t)_{П/Я/О}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот пальмоядрової олії, %;

$$S(t)_{П/ОЛ} = -0,005 \cdot t^2 + 0,98 \cdot t + 0,67 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (12)$$

$S(t)_{П/СТ}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот пальмового олеїну, %;

$$S(t)_{СН/О} = -0,008 \cdot t^2 + 1,11 \cdot t + 6,24 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (13)$$

$S(t)_{СН/О}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот соняшникової олії, %;

$$S(t)_{С/О} = -0,004 \cdot t^2 + 0,79 \cdot t + 12,48 \text{ (в інтервалі } 20 \dots 70 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (14)$$

$S(t)_{С/О}$ – розчинність натрієвих солей жирних кислот соєвої олії, %;
 t – температура розчинення.

Вирішальне значення в ступені розчинності соапстоків жирних кислот окремих олій в системі ВГЕ мають будова і співвідношення жирних кислот, що входять до складу олій, а, отже, і температура плавлення олій.

Виходячи з результатів досліджень, гранична розчинність соапстоків дослідженого ряду олій в системі ВГЕ при температурі 60–70 °С коливається в межах від 25 % (для пальмової олії) до 47 % (для соняшникової та соєвої олій), що за результатами досліджень перевищує таку в воді в 2,5–4,7 рази.

Висновки. На підставі результатів досліджень обґрунтовано рекомендації щодо розчинності натрієвих солей жирних кислот та їх сумішей в системі ВГЕ, а саме: гранична розчинність соапстоків обраних жирних кислот та їх сумішей, що мають місце в обраних оліях, в системі ВГЕ при температурі 60–70 °С коливається в межах від 25 до 47 %; гранична розчинність мил жирних кислот в заданому діапазоні температур в системі ВГЕ перевищує таку в воді в 2,5 – 4,7 разів.

Запропоновано використовувати концентровані соапстоки після нейтралізації олій та жирів в системі ВГЕ обґрунтованого складу після подальшої обробки як рідке туалетне мило. Причому концентрація соапстоку в ньому (в перерахунку на жирні кислоти) має складати близько 20 % (згідно з вимогами нормативної документації на рідке мило).

Таким чином, використання системи ВГЕ розробленого компонентного складу дозволить підвищити ефективність нейтралізації жирів в мильно-лужному середовищі, а саме збільшити концентрацію соапстоку за-

вдяки низькому поверхневому натягу системи (порівняно з класичною нейтралізацією жирів у водному розчині лужного агента).

Список литературы: 1. *Бурнашев В.Р.* Влияние режимов дезодорации и физической рафинации на некоторые качественные показатели подсолнечного масла / *В.Р. Бурнашев, Т.А. Данилова, Е.П. Колобова* // – Труды ВНИИЖ. – Л.: ВНИИЖ. – 1997. – С. 14–18. 2. *Crengros J.* The refining of sunflower oil / *J. Crengros* // – J. Oil & Fats International. – 2004. – № 6. – P. 19–23. 3. *Ливинский А.А.* Тенденции развития технологии рафинации и оборудования для ее осуществления в отечественной практике / *А.А. Ливинский* // Отраслевые ведомости. Масла и жиры. – 2005. – № 11. – С. 16–17. 4. *Арутюнян Н.С.* Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование / *Н.С. Арутюнян.* – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 288 с. 5. *Белобородов В.В.* Кинетика выведения свободных жирных кислот из масел в мыльно-щелочной среде / *В.В. Белобородов, В.С. Стопский* // Масложировая промышленность. – 1986. – № 9. – С. 18 – 21. 6. *Петік І.П.* Вплив компонентного складу основи нейтралізуючого розчину на його характеристики / *І.П. Петік, Ф.Ф. Гладкий, З.П. Федякіна* // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – № 58. – С. 31 – 35. 7. *Петік І.П.* Визначення шляхів застосування соапстоків після нейтралізації олій та жирів в нейтралізуючому розчині, що містить органічні спирти / *Петік І.П., Гладкий Ф.Ф., Запорожець А.О., Федякіна З.П.* // Матеріали ХХ Міжнарод. наук.-практ. конф. [Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я], 15–17 травня, 2012 р., Харків. – Х.: НТУ «ХП». – 2012. – С. 314.

Bibliography (transliterated): 1. *Burnashev V.R.* Vlijanie rezhimov dezodoracii i fizicheskoj rafinacii na nekotorye kachestvennye pokazateli podsolnechnogo masla / *V.R. Burnashev, T.A. Danilova, E.P. Kolobova* // Trudy VNIIZh. – Leningrad: VNIIZh. – 1997. – P. 14–18. 2. *Crengros J.* The refining of sunflower oil / *J. Crengros* // J. Oil & Fats International. – 2004. – No. 6. – P. 19–23. 3. *Livinskij A.A.* Tendencii razvitija tehnologii rafinacii i oborudovanija dlja ee osushhestvlenija v otechestvennoj praktike / *A.A. Livinskij* // Otrasevye vedomosti. Masla i zhiry. – 2005. – No. 11. – P. 16–17. 4. *Arutjunjan N.S.* Rafinacija masel i zhirov: Teoreticheskie osnovy, praktika, tehnologija, oborudovanie / *N.S. Arutjunjan.* – Sankt-Peterburg: GIORД, 2004. – 288 p. 5. *Beloborodov V.V.* Kinetika vyvedenija svobodnyh zhirnyh kislot iz masel v myl'no-shhelochnoj srede / *V.V. Beloborodov, B.C. Stopskij* // Maslozhirovaja promyshlennost. – 1986. – No. 9. – P. 18 – 21. 6. *Petik I.P.* Vpliv komponentnogo skladu osnovi nejtralizujuchoho rozchinu na jogo harakteristiki / *I.P. Petik, F.F. Gladkij, Z.P. Fedjakina* // Visnik NTU «HPI». – 2011. – No. 58. – P. 31 – 35. 7. *Petik I.P.* Viznachennja shljahiv zastosuvannja soapstokiv pislja nejtralizacii oliv ta zhiriv v nejtralizujuchoму rozchini, shho mistit' organichni spirti / *Petik I.P., Gladkij F.F., Zaporozhec' A.O., Fedjakina Z.P.* // Materiali HH Mizhnar. nauk.-prakt. konf. [Informacijni tehnologii: Nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja], 15–17 travnja, 2012, Kharkiv. – Kharkiv: Nacional'nij tehničnij universitet «Kharkivs'kij politehničnij institut». – 2012. – P. 314.

Надійшла (received) 27.02.15