

С.М. МОЛЬЧЕНКО, аспірант, НТУ «ХП»;

І.М. ДЕМИДОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»;

В.Є. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»

ОДЕРЖАННЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ З СОАПСТОКУ ШЛЯХОМ РОЗКЛАДАННЯ МИЛА КАРБОНАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Жирні кислоти – цінні продукти, що знаходять своє застосування в самих різних галузях народного господарства. Одним з їхніх джерел є відходи лужної рафінації рослинних олій – соапстоки. Недоліками сучасної технології виділення жирних кислот є підвищені витрати сірчанної кислоти і соди, а також наявність шкідливих речовин, що надходять в навколишнє середовище у вигляді сульфату натрію і водорозчинних органічних домішок. У даній статті наведено результати дослідження щодо одержання жирних кислот шляхом вуглекислотного розкладання їх мила. Отримані дані доводять можливість одержання жирних кислот шляхом розкладання натрієвих солей жирних кислот (мил) карбонатною кислотою. Визначені раціональні технологічні параметри та отримана апроксимаційна модель цього процесу. Проаналізовано жирнокислотний склад одержаних жирних кислот, який визначали методом газорідинної хроматографії.

Ключові слова: рослинні олії, соапсток, відходи, жирні кислоти, карбонатна кислота, розкладання.

Постановка проблеми у загальному вигляді.

Останнім часом особливу важливість і актуальність набуває розробка безвідходних технологій. Однією з таких технологій може бути створення процесу безвідходної нейтралізації олій з одержанням жирних кислот виробництва рослинних олій розкладанням їх мила вуглекислотою під тиском.

Жирні кислоти – цінний продукт, який широко використовуються в різних галузях промисловості. На їх основі виробляють мило, лакофарбові матеріали, медичні препарати, різноманітні хімічні продукти: вищі жирні спирти, ефіри, амідни, аміни тощо, що знаходять застосування у виробництві поверхнево-активних речовин, миючих засобів, косметичних препаратів та ін. Крім того, вони можуть служити сировиною для одержання біодизелю [1, 2].

© С.М. Мольченко, І.М. Демидов, В.Є. Ведь. 2015

Існуюча технологія виділення жирних кислот з соапстоку полягає в розкладанні мил сульфатною кислотою, відділенні кислих сульфатних вод та промивання жирової фази від неорганічних речовин. Від складу соапстоку залежать особливості протікання процесу розкладання, витрата сульфатної кислоти, показники якості готового продукту. Одержані жирні кислоти використовують як такі, так і після дистиляції. Стічні води нейтралізують содою і скидають на відкриті майданчики або в загальнозаводську каналізацію. Недоліками даної технології є витрати сульфатної кислоти, а також наявність шкідливих речовин у вигляді сульфату натрію і водорозчинних органічних домішок, які надходять у навколишнє середовище [3, 4]. Удосконалення процесу виділення жирних кислот з соапстоку зачіпає, головним чином, питання раціонального використання відходів, забруднення навколишнього середовища.

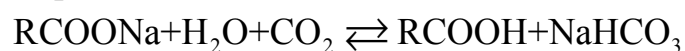
Таким чином, розробка нової технології, на основі якої може бути створена безвідходна технологія нейтралізації олій та жирів з отриманням товарного продукту – жирних кислот, яка також дозволить зменшити шкідливий вплив відходів виробництва на навколишнє середовище є актуальною та перспективною задачею.

Аналіз останніх досліджень і літератури.

На сьогоднішній день існуючі технології одержання жирних кислот з соапстоку полягають у розкладанні мінеральною кислотою [5, 6].

Застосування хлоридної кислоти для розкладання мила нераціонально, оскільки вона дорожча за сульфатну, більш розбавлена і викликає велику корозію апаратури. Використання нітратної кислоти показало, що 20% її витрачається не на пряму реакцію розкладання мил, а на відновлення її до окислів азоту. Це викликає підвищену її витрату. Крім того, утворюються нітратні води, які можна було б використовувати як добрива сільськогосподарських культур. Але присутність у воді органічних сполук (жирних кислот) створювало небезпеку накопичення їх у ґрунті. Тому цей спосіб також не знайшов застосування.

Жирні кислоти можна виділити з мила внаслідок розкладання його вуглекислою [7] за реакцією:



Мета і основні задачі дослідження.

Метою даної роботи є одержання жирних кислот шляхом вуглекислотного розкладання їх мил. Для досягнення мети поставлено наступні задачі:

- довести можливість одержання жирних кислот шляхом розкладання натрієвих солей жирних кислот (мил) карбонатною кислотою;
- визначити раціональні технологічні параметри процесу одержання жирних кислот;
- оцінити жирнокислотний склад одержаних жирних кислот шляхом розкладання карбонатною кислотою за допомогою газорідного хроматографу.

Матеріали дослідження.

Для вирішення поставлених задач були приготовлені модельні суміші натрієвих мил жирних кислот з різною концентрацією. Дослідженнями, проведеними нами раніше, встановлено, що глибина розкладання 15% мила при 20°C і тиску 40 атм. становить близько 4 %. Це, найвірогідніше, пов'язано з тим, що в'язкість такого мильного розчину настільки велика, що дифузійні перешкоди не дозволяють підвести вуглекислоту до молекул мила і не дають відшаруватися кислому милу. Тому для дослідження були обрані 5–10 %-ні розчини мила. Тим паче саме з такою концентрацією утворюються соапстоки після нейтралізації жирних кислот рослинних олій водно-спиртовими розчинами карбонатів лужних металів або при рафінації рослинних олій у мильно-лужному середовищі.

Наступний фактор, який впливає на глибину розкладання – тиск вуглекислого газу, що подається в реактор [7]. Попередні експерименти показали, що глибина розкладання мильних розчинів з пониженням тиску зменшується, при цьому утворюються кислі мила. Так, при розкладанні 10 % -го мила при температурі 20 °C і тиску 10 атм. глибина розкладання складала – 69,4 %, число нейтралізації жирних кислот – 153,3 мг КОН/г. А при тих же умовах і тиску 5 атм. глибина розкладання складала 66,44 %, число нейтралізації жирних кислот – 127,7 мг КОН/г. Тому для досягнення максимальної глибини розкладання мила вуглекислий газ подавали під тиском 20–40 атм.

Експериментальна установка являла собою автоклав, виготовлений з титану, тиск в якому створювався вуглекислим газом з транспортного балон. В реакторі розміщували магнітні тіла. Реактор розташовували всередині ін-

дуктора, що генерує вихрове магнітне поле, під впливом якого магнітні тіла добре перемішували реакційну суміш. Після закінчення реакції реакційну масу з реактора переносили в ділильну воронку на розділення. Вихід кожного зразка жирних кислот визначали ваговим способом.

Результати дослідження.

Для встановлення раціональних технологічних параметрів процесу одержання жирних кислот було проведено повний факторний експеримент першого порядку [8], де досліджуваними факторами були x_1 – концентрація водного розчину мила з інтервалом варіювання від 5 до 10 %; x_2 – тиск вуглекислого газу з інтервалом варіювання від 20 до 40 атм; x_3 – тривалість процесу з інтервалом варіювання від 3 до 10 хв.. Функцією відгуку y була глибина розкладання мила, %. Температура процесу залишалася незмінною (20–25 °С). За даними експерименту було отримано наступне рівняння регресії:

$$y = 15 \cdot x_1 + 3,1 \cdot x_2 + 2,7 \cdot x_3 - 0,3 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,3 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,031 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,0047 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 66$$

Перевірка значущості коефіцієнтів, що проводили за критерієм Стьюдента з використанням паралельних дослідів, засвідчила значимість коефіцієнтів отриманого рівняння. Перевірка адекватності рівняння здійснювалася з використанням критерію Фішера. Для планування експерименту та обробки даних у графічному та математичному вигляді були застосовані методи математичної статистики з використанням програмних пакетів Mathcad та Microsoft Excel.

За отриманим рівнянням регресії, що адекватно описує отриману модель, було побудовано зміну глибини розкладання мила, %, що залежить від двох параметрів, а один параметр залишається константою. Приклад такої залежності зображений на рис. 1.

З даної залежності, що показана на рис. 1, та за рівнянням регресії було визначено раціональні умови проведення розкладання водних розчинів натрієвих солей жирних кислот вуглекислою, при яких досягається максимальна глибина розкладання мила: концентрація водних розчинів мила – 10 %; тиск вуглекислого газу – 20 атм.; час реакції – 3 хвилини.

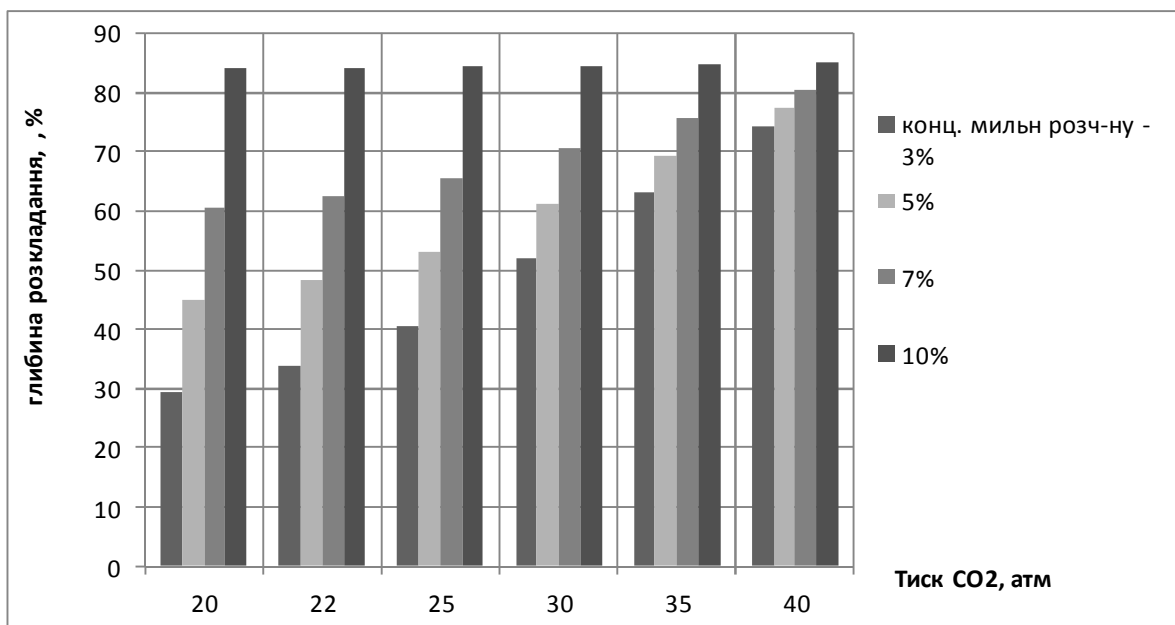


Рис. 1. Зміна глибини розкладання мила від тиску вуглекислого газу при різних концентраціях мильного розчину і постійному часі – 3 хв.

У цих, знайдених нами умовах, були проведені контрольні досліди. В експерименті отримали глибину розкладання мила – 87,9 % (розраховане за рівнянням регресії – 84,2 %), що говорить про гарну збіжність результатів розрахунку та експерименту.

Кількісне визначення щодо жирнокислотного складу одержаних жирних кислот здійснювали методом газорідинної хроматографії. Для цього підготували два зразка. Початковий – жирні кислоти, виділені з мила без неомильних речовин. Другий зразок – жирні кислоти, отримані розкладанням вуглекислотою. Жирнокислотний склад досліджуваних зразків наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Жирнокислотний склад досліджуваних зразків

Жирні кислоти	Масова частка жирних кислот, %		
	ДСТУ 4492:2005 [9]	початковий	після розкладання
Пальмітинова (C _{16:0})	3,0–10,0	9,7034	12,1383
Стеаринова (C _{18:0})	1,0–10,0	4,824	6,0082
Олеїнова (C _{18:1})	14,0–35,0	30,2018	35,2848
Линолева (C _{18:2})	50,0–75,0	51,6458	42,9277

Аналіз жирнокислотного складу жирних кислот показав, що після розкладання натрієвих солей жирних кислот вуглекислотою він дещо

змінився. Знизився вміст найбільш ненасиченої лінолевої кислоти, що найвірогідніше пов'язано з високою реакційною спроможністю цієї кислоти і можливої її демірації. Зниження вмісту лінолевої кислоти призвело до збільшення відносного вмісту більш стабільних кислот.

Були визначені показники одержаних жирних кислот. Жирні кислоти отримали світло-коричневого кольору, число нейтралізації \approx 170 мг КОН/г, вміст неомильних речовин [10] – 0,6%.

Висновки

1. Проведені дослідження показали, що процес розкладання натрієвих солей жирних кислот карбонатною кислотою проходить на глибину до 90 %. Одержані жирні кислоти цілком придатні для одержання ефірів жирних кислот – біодизеля або для багатьох інших застосувань.

2. Встановленні раціональні технологічні параметри процесу: концентрація водних розчинів мила – 10 %, тиск вуглекислого газу – 20 атм, час реакції – 3 хвилини.

3. Жирнокислотний склад отриманих жирних кислот, який здійснювали методом газорідинної хроматографії, показав, що після розкладання натрієвих солей жирних кислот карбонатною кислотою він змінюється несуттєво.

4. На основі запропонованої нової технології виділення жирних кислот з соапстоку може бути створена безвідходна технологія нейтралізації олій та жирів з одержанням товарного продукту – жирних кислот.

Список літератури: 1. Хімія жирів / [Б.Н. Тютюнников, З.І. Бухитаб, Ф.Ф. Гладкий та ін.]; за ред. Ф.Ф. Гладкого. – Х.: НТУ «ХП», 2002. – 452 с. 2. Мунир Шавкат Садик. Получение жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов с использованием соапстока / И.Н. Демидов, Садик Мунир Шавкат / Східно-Європейський журнал передових технологій. 2012. – №6/6 (60). – С. 53–56. 3. Шаврак Е.И. Исследование процесса разложения соапстоков растительных масел серной кислотой с целью выделения жирных кислот / Известия ВУЗов. Технические науки. 2004. – №5. – С. 95–101. 4. Шаврак Е.И. Выделение жирных кислот из отходов пищевой промышленности / Е.И. Шаврак, Л.М. Рабинович, В.А. Кудряшов // Экологические системы и приборы. 2004. – № 10. – С. 17–21. 5. Пат RU 2048511 РФ, МПК С11В3/00. Способ получения жирных кислот из соапстоков растительных масел / Дроздов А.С.; Диденко З.В.; Волкова Л.Д. и др; заявитель и патентообладатель Волгодонский филиал Научно-производственного объединения синтетических поверхностно-активных веществ. – № 5064258/13; заявл. 08.10.1992; опубл. 20.11.1995. 6. Пат RU 2064739 Российская Федерация, МПК С11В3/00. Способ получения жирных кислот из соапстоков растительных

масел; заявитель и патентообладатель *Самойлов Г.И., Сунгатуллина И.Х., Зиятдинова Ф.С.* и др. – № 95102976/13; заявл. 02.03.1995; опубл. 27.07.1996. **7.** *Маньковская Н.К.* Синтетические жирные кислоты. Получение, свойства, применение [Текст]. – М.: Химия, 1965. – 168 с. **8.** Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. – К.: Высшая школа, 1976. – 184 с. **9.** ДСТУ 4492:2005. Олія соняшникова. Технічні умови. **10.** ДСТУ ISO 18609:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Метод визначення вмісту неомильних речовин з використанням екстракції гексаном (ISO 18609:2000, IDT).

Bibliography (transliterated): **1.** Himiya zhiriv / [B.N. Tyutyunnikov, Z.I. Buhsttab, F.F. Gladkiy ta in.]; za red.. F.F. Gladkogo. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2002. – 452 p. **2.** *Munir Shavkat Sadik.* Poluchenie zhirnokisllyih efirov nizkomolekulyarnyih spirtov s ispolzovaniem soapstoka / I.N. Demidov, Sadik Munir Shavkat / Shidno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologiy. 2012. – No. 6/6 (60). – P. 53–56. **3.** *Shavrak E.I.* Issledovanie protsessa razlozheniya soapstokov rastitelnyih masel sernoy kislotoy s tselyu vyideleniya zhirnyih kislot / E.I. Shavrak // Izvestiya Vyisshih uchebnyih zavedeniy. Tehnicheskie nauki. 2004. – No. 5. – P. 95–101. **4.** *Shavrak E.I.* Vyidelenie zhirnyih kislot iz othodov pischevoy promyshlennosti / E.I. Shavrak, L.M. Rabinovich, V.A. Kudryashov // Ekologicheskie sistemy i pribory. 2004. – No. 10. – P. 17–21. **5.** Pat RU 2048511 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C11B3/00. Sposob polucheniya zhirnyih kislot iz soapstokov rastitelnyih masel / Drozdov A.S.; Didenko Z.V.; Volkova L.D. i dr; заявитель i патентообладатель Volgondonskiy filial Nauchno-proizvodstvennogo ob'edineniya sinteticheskikh poverhnostno-aktivnyih veschestv. – No. 5064258/13; заявл. 08.10.1992; опубл. 20.11.1995. **6.** Pat RU 2064739 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C11B3/00. Sposob polucheniya zhirnyih kislot iz soapstokov rastitelnyih masel / Samoylov G.I., Sungatullina I.H., Ziatdinova F.S. i dr; заявитель i патентообладатель Samoylov G.I., Sungatullina I.H., Ziatdinova F.S. i dr. – No. 95102976/13; заявл. 02.03.1995; опубл. 27.07.1996. **7.** *Mankovskaya N.K.* Sinteticheskie zhirnyie kislotyi. Poluchenie, svoystva, primenenie [Tekst] / N.K. Mankovskaya. – Moscow: Himiya, 1965. – 168 p. **8.** *Bondar A.G.* Planirovanie eksperimenta v himicheskoy tehnologii / A.G. Bondar, G.A. Statyuha. – Kiev : Vyisshaya shkola, 1976. – 184 p. **9.** DSTU 4492:2005. Oliya sonyashnikova. Tehnichns umovi. **10.** DSTU ISO 18609:2004. Zhiri tvarinni i roslinni ta oliyi. Metod viznachennya vmistu neomilnih rechovin z vikoristannyam ekstraktsiyi geksanom (ISO 18609:2000, IDT).

Надійшла (Received) 27.02.15