

*Описано процес кристалізації воскоподібних речовин в присутності затравочних матеріалів – ініціаторів кристалізації. Приведено порівняння даного способу кристалізації для систем із різним вмістом воску та різними методами охолодження. Доведена можливість використання інтенсивного охолодження соняшникової олії для виведення воскоподібних речовин*

*Ключові слова: воскоподібні речовини, кристалізація, ініціатори кристалізації, соняшникова олія, перліт, фільтрація*

*Описан процесс кристаллизации воскоподобных веществ в присутствии затравочных материалов - инициаторов кристаллизации. Приведено сравнение данного способа кристаллизации для систем с различным содержанием воска и различными методами охлаждения. Доказана возможность использования интенсивного охлаждения подсолнечного масла для вывода воскоподобных веществ*

*Ключевые слова: воскоподобные вещества, кристаллизация, инициаторы кристаллизации, подсолнечное масло, перлит, фильтрация*

# ПРОЦЕС ВИЛУЧЕННЯ ВОСКІВ ІЗ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ПРИСУТНОСТІ ІНІЦІАТОРІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

**А. О. Нетреба**

Аспірант\*

E-mail: annetreba@mail.ru

**Ф. Ф. Гладкий**

Доктор технічних наук, професор,  
завідуючий кафедрою\*

E-mail: gladky2009@gmail.com

\*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»  
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

## 1. Вступ

У виробництві олії важливе значення мають не тільки її фізико-хімічні показники, але і товарний вигляд, який визначається ступенем її прозорості, яка залежить від присутності в ній воскоподібних речовин. Як відомо, віск при зберіганні олії кристалізується, утворюючи так звану «сітку», що викликає помутніння олії, яке значно погіршує її товарно-споживчі властивості.

Процес видалення воскоподібних речовин із соняшникової олії пов'язаний з труднощами під час кристалізації воску та в процесі фільтрації. Це потребує великих затрат праці, енергії та пов'язане з втратами олії та допоміжних продуктів. Тобто процес рафінації соняшникової олії на стадії вінтеризації необхідно вдосконалювати.

## 2. Літературний огляд

В роботах [1 – 3] описана класична схема вилучення воскоподібних речовин із рослинних олій, яка складається із обережного поступового охолодження олії до температури кристалізації воску, подальшої витримки при цій температурі та видалення воску шляхом фільтрації. Однак, не дивлячись на чисельні дослідження, що представлені в [4 – 6], кристалізація залишається доволі складним та недостатньо вивченим процесом, який займає багато часу та потребує уважного ставлення до дотримання параметрів його проведення. Це ставить питання про вдосконалення

процесу кристалізації воску та воскоподібних речовин з олії.

Найбільші складнощі виникають при видаленні воску методом фільтрації, тому як не всі фільтруючі тканини здатні затримати найменші часточки суспензії. В [7] описано, що кристали приймають найбільш досконалу та характерну їм форму при повільному виходу з розплаву при незначному переохолодженні та вільній циркуляції рідини навколо кристалу. Але ставиться питання про скорочення процесу кристалізації та зменшення витрат енергії та допоміжних фільтруючих матеріалів, що в свою чергу призведе до утворення кристалів малого розміру.

В [8] була встановлена оптимальна температура переохолодження олії в процесі її виморожування. Достатня ступінь виведення воскоподібних речовин із соняшникової олії досягається при температурі 12 °С та нижче. При цьому вміст воску в олії не перевищує 90 мг/кг. Подальше зниження температури сприяє значному зниженню концентрації воску в олії, однак, при цьому утворюються кристали невеликого розміру, що ускладнює процес фільтрації.

В [9, 10] показана можливість інтенсифікації процесу кристалізації воскоподібних речовин, крім створення деякого пересичення (шляхом переохолодження), використанням затравочних матеріалів в якості ініціаторів кристалізації.

Пересичення прискорює утворення зародків кристалізації, але приводить до збільшення в'язкості системи. Це ускладнює дифузійні процеси масопереносу і в результаті кристали мають малі розміри (5 – 15 мкм), що в свою чергу ускладнює процес фільтрації олії [8].

В промисловості більш ефективними методами для утворення центрів кристалізації є внесення затравочних матеріалів в якості центрів кристалізації.

Речовини, які ініціюють утворення центрів кристалізації, додають, щоб змінити властивості і морфологію кристалічного матеріалу.

Структура фільтрувального порошку відноситься до тих факторів, які впливають на динаміку росту кристалів воску, яка може варіюватися у великих межах. Характеристики допоміжного фільтруючого засобу визначаються перш за все його гранулометричним складом та формою часточок. Правильний вибір цих параметрів забезпечує не тільки прискорення процесу кристалізації із затравочним матеріалом, а й поліпшення процесу фільтрації [11].

Складна гетерогенна система «олія – супутні речовини» настільки стійка, що це обумовлює труднощі для повного видалення із неї воскоподібних речовин [12, 13].

В зв'язку з цим актуальним є розробка нових ефективних методів кристалізації та виведення високомолекулярних воскових сполук з олії.

### 3. Мета дослідження

Вивчення можливості видалення воскоподібних речовин із соняшникової олії методом інтенсивного охолодження як з використанням ініціаторів кристалізації, так і без них.

### 3. Експериментальні дані та їх обробка – обґрунтування доцільності використання інтенсивного метода кристалізації соняшникової олії

Вивчено процес кристалізації воскоподібних речовин соняшникової олії з використанням затравочних матеріалів (ініціаторів кристалізації). В якості ініціатора кристалізації було досліджено: високоплавкі триацилгліцерини ( $T_{пл} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$ ), фільтруючий порошок перліт (ГОСТ 30566-98) та воскоподібні речовини соняшникової олії. Модельні зразки були приготовлені на рафінованій дезодорованій соняшниковій олії зі вмістом воску 500, 1200 та 3000 мг/кг. Затравочні матеріали додавали в кількості 0,05 % від маси олії. Ефективність дії оцінювали по вмісту воску, що викристалізувався під час процесу.

Випробування проводили на приборі колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2, що дозволяє проводити вимірювання оптичної густини при довжині хвилі  $\lambda = 440 \text{ нм}$ . Дослідження проводили в кюветі 10 мм.

З метою повного розчинення воску та затравки пробу соняшникової олії нагрівали та витримували при температурі 95 – 105 °С. Потім пробу соняшникової олії охолоджували. В табл. 1 наведені дані при темпі охолодження 0,1 °С/хв, а в табл. 2 – 1 °С/хв. Віск та воскові сполуки виділялися у вигляді «сітки» (спостерігалось помутніння олії), після чого заміряли оптичну густину відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить ні воску, ні затравки.

Розрахунки проводили за рівняння визначення кількісного вмісту воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії, яке достовірно описує залежність оптичної густини зразку від процентного вмісту воску:

$$C = 0,864D,$$

де D – оптична густина суспензії, C – концентрація воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії.

Таблиця 1

Вплив різних ініціаторів кристалізації на ступінь виділення воскоподібних речовин та воску по традиційній схемі виморожування

Ініціатори кристалізації	Модельний зразок дезодорованої соняшникової олії зі вмістом воску в ній відповідно:								
	500 мг/кг			1200 мг/кг			3000 мг/кг		
	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг
Без ініціатору кристалізації (контроль)	436	0,057	500	407	0,138	1199	420	0,347	3000
Віск соняшникової олії	422	0,058	504	375	0,139	1201	410	0,348	3002
Фільтруючий порошок – перліт	398	0,059	505	360	0,140	1202	380	0,349	3003
Вископлавкі триацилгліцериди	413	0,058	502	403	0,139	1200	405	0,346	2999

Із табл. 1 видно, що всі використанні затравки інтенсифікують процес кристалізації воскоподібних речовин. Але найбільший ефект спостерігається при використанні фільтруючого перліту, що пояснюється тим, що на їх поверхні відбувається утворення зародків.

При інтенсивному охолодженні спостерігається створення деякого пересичення (шляхом переохолодження), яке прискорює утворення зародків кристалізації. З табл. 2 видно, що використання при цьому ініціаторів кристалізації не впливають на сам процес в цілому.

При інтенсивному охолодженні утворюються кристали воску настільки малого розміру, що при фільтрації з використанням фільтруючого бельтінгу навіть через шар допоміжного фільтруючого матеріалу їх доволі складно затримати на поверхні фільтру. Але використання волокнистих фільтруючих матеріалів дозволяє

затримувати щонайменші частки твердої фази, що утворюються при інтенсивному охолодженні рідкої фази.

З отриманих даних видно, що для повного формування кристалів воску та воскоподібних речовин сояшнікової олії при традиційному методі вінте-

ризації, з використанням затравочних матеріалів, необхідний час кристалізації в середньому складає 380 хвилин, а при методі інтенсивного охолодження – 80 хвилин. З цього слідує, що швидкість виділення воскоподібних речовин зростає більш ніж в 4 рази.

Таблиця 2

Вплив різних ініціаторів кристалізації на ступінь виділення воскоподібних речовин та воску методом інтенсивного виморожування

Ініціатори кристалізації	Модельний зразок дезодорованої сояшнікової олії зі вмістом воску в ній відносно:								
	500 мг/кг			1200 мг/кг			3000 мг/кг		
	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг	Час кристалізації, хв	Оптична густина	мг/кг
Без ініціатору кристалізації (контроль)	90	0,058	503	80	0,139	1203	75	0,348	3003
Віск сояшнікової олії		0,057	501		0,138	1201		0,347	3001
Фільтруючий порошок – перліт		0,058	502		0,139	1202		0,348	3002
Високо-плавкі триацилгліцериди		0,057	501		0,138	1201		0,347	3001

#### 4. Висновки

Виявлено доцільність використання ініціаторів кристалізації з утворенням великих кристалів під час традиційного процесу вінтеризації. Показано, що використання ініціаторів кристалізації сояшнікової олії при її інтенсивному охолодженні не впливає на процес. Однак при використанні інтенсивного метода охолодження швидкість виділення воскоподібних речовин набагато більша ніж при традиційному методі.

#### Література

1. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров [Текст]. Т. 2 / под ред. А. Г. Сергеева. – Л.: ВНИИЖ, 1975. – 106 с.
2. Арутюнян Н. С. Рафинация масел и жиров. Теоретические основы, практика, технология, оборудование [Текст] / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. А. Нестерова. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
3. O'Brien R. D. Third edition fats and oils. Formulation and processing for applications [Текст] / R.D. O'Brien/ – CRC Press. 2009. – 745 p.
4. E. T. Klimenko. Kinetics of wax crystallization from methyl ethyl ketone solutions [Текст] / E. T. Klimenko, M. N. Seliverstov, M. I. Fal'kovich // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1997. – Vol. 13. – No. 10. – P. 712-714.
5. G. Rivarola. Crystallization of waxes during sunflowerseed oil refining [Текст] / G. Rivarola, M. C. Aron, A. Calvelo // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1999. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1508-1513.
6. S. Martini. Crystallization of sunflower oil waxes / S. Martini, M. C. Aron // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 2003, Vol. 80, No. 6, pp 525-532
7. Стринлэнд-Колстэбл, Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации [Текст] / Р. Ф. Стринлэнд-Колстэбл. – Л.: Недра, 1971. – 299 с.
8. Эфендиев А. А. Разработка малоотходной технологии выделения восков из рафинированного подсолнечном масле: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.18.16 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / А. А. Эфендиев.: С.-Пб. 1996. – 25 с.
9. Petruccielli, S. Crystallization of waxes in sunflowerseed oil: Effects of an inhibitor [Текст] / S. Petruccielli, M. C. Añón // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1991, Vol. 68, No. 9, pp 684-686
10. Raul Dodsworth Machado. Melting and crystallization of vegetable waxes / Raul Dodsworth Machado // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1992, Vol. 34, No.8, pp. 388-393.
11. Бренц-Кузнецова, М. Эффективное выведение восков с применением кизельгура [Текст] / Мария Бренц-Кузнецова // 10-я Международная конференция «масложировая индустрия-2010» 27-28 октября 2010 г. – С.-Пб. С. 61-63
12. Разговоров, П. Б. Оптимизация процесса выделения восков из растительных масел в присутствии затравочного материала каолина [Текст] / П. Б. Разговоров, С. В. Ситанов, К. В. Смирнов, С. В. Макаров, И. А. Разговорова // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, №2. С. 49–53.
13. Разговоров, П. Б. Изучение взаимодействия некоторых затравочных материалов и сложноэфирной составляющей воскоподобных веществ [Текст] / П. Б. Разговоров, С. В. Ситанов, В. А. Козлов // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, №1. С. 34–37.
14. Порошок перлитовый фильтровальный. Технические условия. ГОСТ 30566-98 [Дата введения 2001-07-01]. – Минск.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001