

Наведено результати дослідження щодо одержання жирних кислот шляхом вуглекислотного розкладання їх мил. Отримані експериментальні дані доводять можливість одержання жирних кислот з використанням діоксиду вуглецю. 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, діоксид вуглецю, розкладання

Приведены результаты исследования получения жирных кислот путем углекислотного разложения их мыл. Полученные экспериментальные данные доказывают возможность получения жирных кислот с использованием углекислого газа. Определены рациональные технологические параметры и получена аппроксимационная модель этого процесса. Проанализирован жирнокислотный состав полученных жирных кислот, который определяли методом газожидкостной хроматографии

Ключевые слова: растительные масла, соапсток, отходы, жирные кислоты, диоксид углерода, разложение

УДК 665.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46574

ВИКОРИСТАННЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ З СОАПСТОКУ

С. М. Мольченко

Аспірант*

E-mail: molchenko_sv@mail.ru

І. М. Демидов

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: demigon@rambler.ru

*Кафедра технології

жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

У процесі виробництва масложирової продукції на різних стадіях утворюються численні відходи та побічна продукція. Проблема раціонального використання вторинних продуктів оліе-жирової промисловості в даний час приділяється велика увага [1]. Зокрема до таких продуктів належить соапсток – відхід лужної рафінації рослинних олій [2].

Соапсток, що утворюється при лужній рафінації, є джерелом жирних кислот, але поряд з цим він створює проблему обробки, зберігання та утилізації. Спочатку, багато років тому, побічні продукти лужної рафінації просто скидалися у вигляді відходів [3, 4]. Пізніше вони стали цінним джерелом жирних кислот, попит і вартість на які набагато вище, ніж на соапсток [5]. Жирні кислоти використовуються у різних галузях промисловості: для виробництва вищих жирних спиртів, ефірів, амідів, які знаходять застосування у виробництві поверхнево-активних речовин, миючих засобів; як технічний олеїн у виробництві мастил та мастильно-охолоджуючих рідин, в миловарінні та ін. [6].

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.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

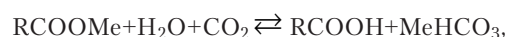
На сьогоднішній день промислові способи одержання товарних жирних кислот з соапстоку полягають

у розкладанні його мінеральною кислотою (зазвичай сульфатної) [5–8].

В роботі [7, 8] розроблено спосіб виділення жирних кислот з мильних розчинів, що включає в себе розкладання соапстоку в дві стадії і комплексну утилізацію відходів, що утворюються. Відзначено зниження витрат сульфатної кислоти, соди для нейтралізації стічних вод, але незначне зменшення кількості органічних забруднень в стічній воді.

Відомо одержання жирних кислот [9], в якому соапсток попередньо розщеплюють шляхом гідролізу, потім розкладають отриману емульсію сульфатною кислотою, отримані жирні кислоти надходять на дистиляцію. Дана технологія багатостадійна і енергоємна. В [10] описаний спосіб одержання жирних кислот з соапстоку рослинних олій, що включає доомилення розчином їдкового натру, а перед обробкою сульфатною кислотою в суміш додатково вводять карбамід або детоксікан. Недоліками є складність, трудомісткість процесу. В [11] пропонується безперервна установка для розкладання соапстоку. Але як і цей, так і описані вище способи здійснюються з використанням сульфатної кислоти. Основні проблеми кислотної обробки соапстоку пов'язані головним чином з корозійною небезпекою процесу і з труднощами при відділенні жирової фази від кислотного-водної фази, що призводить до значних втрат жиру і забруднення стічних вод жирами та іншими небезпечними домішками.

Альтернативним способом одержання жирних кислот з соапстоку може бути розкладання мил жирних кислот під дією діоксиду вуглецю за схемою [12]:



де Me – калій або натрій.

Важливою перевагою запропонованого способу є високий вихід жирних кислот, а також те, що 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, яка також дозволить зменшити шкідливий вплив відходів виробництва на навколишнє середовище та підвищити рентабельність процесу в цілому.

В попередніх дослідженнях [13], була доведена можливість розкладання натрієвих солей жирних кислот карбонатною кислотою, тому доцільно дослідити розкладання калієвих солей жирних кислот.

3. Мета і основні задачі дослідження

Метою даної роботи є одержання жирних кислот шляхом вуглекислотного розкладання їх миль.

Для досягнення мети поставлено наступні задачі:

- довести можливість одержання жирних кислот шляхом розкладання калієвих солей жирних кислот (миль) карбонатною кислотою;
- визначити раціональні технологічні параметри одержання жирних кислот;
- оцінити жирнокислотний склад одержаних жирних кислот шляхом розкладання карбонатною кислотою за допомогою газорідної хроматографії.

4. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувалось в експерименті

Для вирішення поставлених задач були приготовлені модельні суміші калієвих миль жирних кислот з різною концентрацією.

Експериментальна установка являла собою автоклав, виготовлений з титану, тиск в якому створювався діоксидом вуглецю з транспортного балону. В реакторі розміщували магнітні тіла. Реактор розташовувався всередині індуктора, що генерує вихрове магнітне поле, під впливом якого магнітні тіла добре перемішували реакційну суміш. Після закінчення реакції реакційну масу з реактора переносили в ділильну лійку для розділення. Вихід жирних кислот кожного зразка визначали ваговим способом.

5. Встановлення раціональних технологічних параметрів одержання жирних кислот, оцінка жирнокислотного складу продукту

Виходячи з того, що при барботуванні діоксиду вуглецю через водний розчин мила, розкладання соапстоку протікає за рахунок розчиненої вуглекислоти і залежить від тиску діоксиду вуглецю, температури і концентрації водного розчину мила, досліджено зміну глибини розкладання водного розчину мила від зазначених параметрів.

Залежність глибини розкладання водного розчину мила від тиску діоксиду вуглецю наведено на рис. 1.

З одержаних результатів (рис. 1) витікає, що глибина розкладання мильних розчинів з пониженням тиску при тих же значеннях концентрації мила та

температурі зменшується, найвірогідніше, внаслідок утворення кислих миль, тому для подальших досліджень діоксид вуглецю подавали під тиском 20–40 атм.

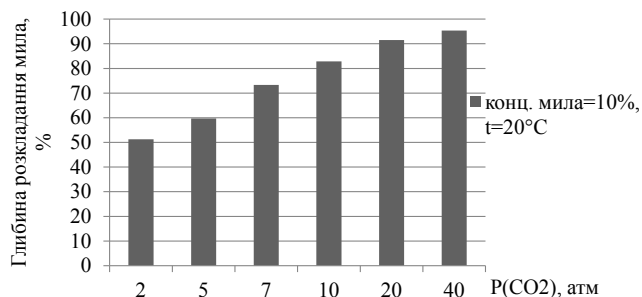


Рис. 1. Залежність глибини розкладання мила від тиску діоксиду вуглецю

Наступний фактор, який впливає на глибину розкладання – температура реакційної суміші. Залежність глибини розкладання водного розчину мила від температури при незмінних значеннях тиску діоксиду вуглецю та концентрації мила наведено на рис. 2.

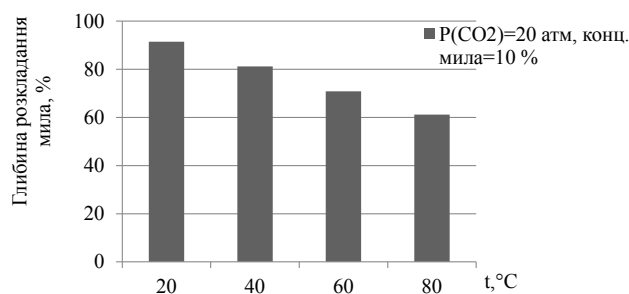


Рис. 2. Залежність глибини розкладання мила від температури

З одержаних результатів (рис. 2) витікає, що з підвищенням температури реакційної суміші при тих же значеннях тиску діоксиду вуглецю та концентрації мила глибина розкладання мильних розчинів зменшується через зменшення розчинності карбонатної кислоти.

Залежність глибини розкладання водного розчину мила від концентрації водного розчину мила при незмінних значеннях тиску діоксиду вуглецю та температури наведено на рис. 3.

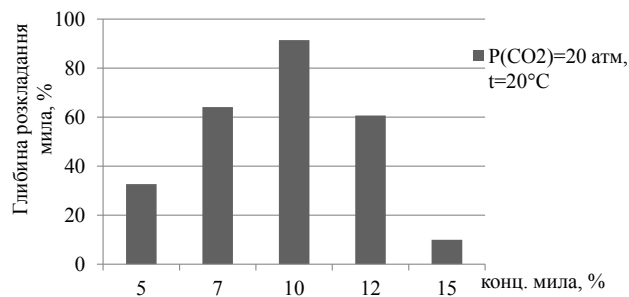


Рис. 3. Залежність глибини розкладання мила від концентрації водного розчину мила

З одержаних результатів (рис. 3) витікає, що з підвищенням концентрації мильного водного (по-

над 10 %) розчину збільшується в'язкість розчину, тому здійснення процесу розкладання ускладнюється внаслідок дифузійних перешкод, що не дозволяють підвести вуглекислоту до молекул мила і не дають відшаруватися кислому милу. Тож для подальших досліджень обрані водні розчини мила з концентрацією 5–10 %.

Наступні дослідження були направлені на встановлення раціональних технологічних параметрів одержання жирних кислот. Для цього проведено повний факторний експеримент першого порядку за планом $N=2^3$, де досліджуваними факторами були x_1 – концентрація водного розчину мила з інтервалом варіювання від 5 до 10 %; x_2 – тиск діоксиду вуглецю 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 °C). За результатами експериментів отримано адекватне рівняння регресії, що пов'язує глибину розкладання мила (y) з вищенаведеними параметрами:

$$y = 19,0 \cdot x_1 + 2,8 \cdot x_2 + 7,3 \cdot x_3 - 0,26 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,72 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,11 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,011 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 98,0.$$

Перевірка значущості коефіцієнтів, що проводили за критерієм Ст'юдента 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.

Для визначення раціональних технологічних параметрів одержання жирних кислот на основі отриманого рівняння регресії побудували поверхню відгуку, яка наведена на рис. 4.

Таким чином, раціональні умови проведення розкладання водних розчинів калієвих солей жирних кислот карбонатною кислотою: концентрація водних розчинів мила – 10 %; тиск діоксиду вуглецю – 20 атм.; час реакції – 3 хвилини.

У цих, знайдених раціональних умовах, були проведені контрольні досліди. В експерименті отримали глибину розкладання мила – 91,5 % (розраховане за рівнянням регресії значення – 96,3 %), що говорить про гарну збіжність результатів розрахунку та експерименту. Жирні кислоти одержали світло-коричневого кольору, число нейтралізації ≈ 170 мг КОН/г, вміст неомильних речовин – 0,43 %. Жирнокислотний склад одержаних жирних кислот визначали методом газорідної хроматографії. Для цього підготували два зразка. Початковий – жирні кислоти, аналітично виділені з мила без неомильних речовин. Другий зразок – жирні кислоти, одержані розкладанням вуглекислотою в автоклаві. Жирнокислотний склад досліджуваних зразків наведено у табл. 1.

Аналіз жирнокислотного складу жирних кислот (табл. 1) показав, що після розкладання калієвих солей жирних кислот вуглекислотою він дещо змінився. Знизився вміст найбільш ненасиченої лінолевої кис-

лоти, що найвірогідніше пов'язано з більш високою стійкістю мила цієї кислоти. Зниження вмісту лінолевої кислоти призвело до збільшення відносного вмісту менш сильних кислот.

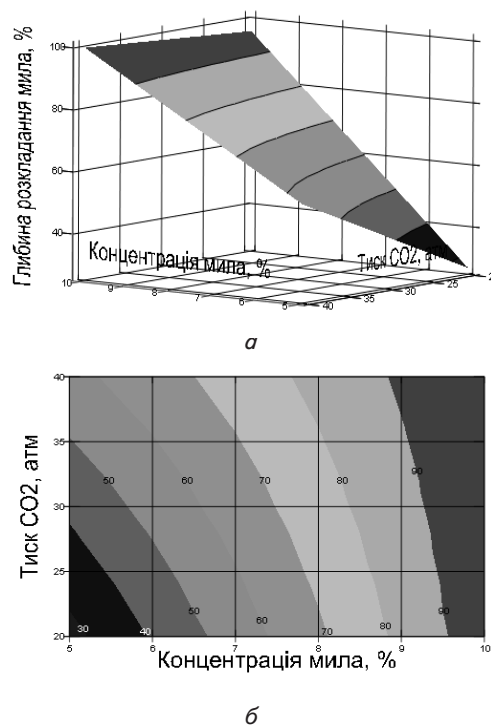


Рис. 4. Залежність глибини розкладання мила від концентрації мила та тиску діоксиду вуглецю: а – поверхня відгуку; б – проекція поверхні відгуку

Таблиця 1

Жирнокислотний склад досліджуваних зразків

Жирні кислоти	Масова частка жирних кислот, %		
	ДСТУ 4492:2005	початковий	після розкладання
Пальмітинова (C _{16:0})	3,0–10,0	6,67	8,30
Стеаринова (C _{18:0})	1,0–10,0	3,87	4,81
Олеїнова (C _{18:1})	14,0–35,0	25,02	28,90
Лінолева (C _{18:2})	50,0–75,0	62,83	53,79

6. Обговорення результатів одержання жирних кислот з соапстоку

Отримані експериментальні дані дослідження довели можливість одержання жирних кислот з використанням діоксиду вуглецю. Описаний метод має низку переваг: нова технологія дозволяє уникнути використання сульфатної кислоти (на відміну від існуючих технологій), що зменшує негативний вплив на навколишнє середовище, використання типового обладнання, швидкість протікання процесу, низькі температурні режими.

До недоліків можна віднести проведення розкладання під підвищеним тиском.

Практичне значення одержаних результатів для оліє-жирової галузі полягає в тому, що на основі нової технології виділення жирних кислот з соапстоку може бути створена безвідходна технологія нейтралізації олій та жирів з одержанням товарного продукту – жирних кислот.

7. Висновки

Проведені дослідження показали, що процес розкладання калієвих солей жирних кислот кар-

бонатною кислотою проходить на глибину понад 90 %. Одержані жирні кислоти цілком придатні для використання у багатьох галузях промисловості.

Встановлені раціональні технологічні параметри одержання жирних кислот: концентрація водних розчинів мила – 10 %, тиск діоксиду вуглецю – 20 атм, час реакції – 3 хвилини.

Встановлено, що після розкладання калієвих солей жирних кислот карбонатною кислотою, жирнокислотний склад одержаних жирних кислот, який визначали методом газорідинної хроматографії, змінюється несуттєво.

Література

1. Kovari, K. Seed crushing, oil refining and environmental problem [Text] / K. Kovari, J. Denise, J. Hollo // Olaj. Szap. – Kozmet. – 2006. – Vol. 45, Issue 2. – P. 45–52.
2. Weber K. New concepts of environmental, protection in the production of fat [Text] / K. Weber // Inform. Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. – 2004. – Vol. 4. – P. 512–515.
3. Cavanagh, G. C. Looking back. AOCs and vegetable oil processing [Text] / G. C. Cavanagh // INFORM Int. Fats, Oils and Relat. Mater. – 1997. – Vol. 8–7. – P. 762–768.
4. Henon, G. Neutralization of Vegetable Oils. Part 1 [Text] / G. Henon, L. Kemeny // JAOCS. – 1999. – Vol. 77, Issue 1. – P. 12–21.
5. Watts, M. M. A simpler refining process for vegetable oils [Text] / M. M. Watts // Chem. Eng. (USA). – 1997. – Vol. 5. – P. 33–38.
6. Dijkstra, A. J. The total degumming process [Text] / A. J. Dijkstra, M. V. Opstal // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1998. – Vol. 66, Issue 7. – P. 1002–1009. doi: 10.1007/bf02682627
7. Шаврак, Е. И. Исследование процесса разложения соапстоков растительных масел серной кислотой с целью выделения жирных кислот [Текст] / Е. И. Шаврак // Известия Высших учебных заведений. Технические науки. – 2004. – № 5. – С. 95–101.
8. Шаврак, Е. И. Выделение жирных кислот из отходов пищевой промышленности [Текст] / Е. И. Шаврак, Л. М. Рабинович, В. А. Кудряшов // Экологические системы и приборы. – 2004. – № 10. – С. 17–21.
9. Пат RU 2048511 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ получения жирных кислот из соапстоков растительных масел [Текст] / 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.
10. Пат RU 2064739 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ получения жирных кислот из соапстоков растительных масел [Текст] / Самойлов Г. И., Сунгатуллина И. Х., Зиятдинова Ф. С. и др. – заявитель и патентообладатель Самойлов Г. И., Сунгатуллина И. Х., Зиятдинова Ф. С. и др. – № 95102976/13; заявл. 02.03.1995; опубл. 27.07.1996.
11. Mag, T. K. Continuous Acidulation of Soapstock and Recovery of Acid Oil [Text] / T. K. Mag, D. H. Green, A. T. Kwong // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1998. – Vol. 60, Issue 5. – P. 1008–1011. doi: 10.1007/bf02660217
12. Маньковская, Н. К. Синтетические жирные кислоты. Получение, свойства, применение [Текст] / Н. К. Маньковская. – М.: Химия, 1965. – 168 с.
13. Мольченко, С. М. Одержання жирних кислот з соапстоку шляхом розкладання мила карбонатною кислотою [Текст] / С. М. Мольченко, І. М. Демидов, В. Є. Ведь // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2015. – № 7 (1116). – С. 76–82.