

*С.М. МОЛЬЧЕНКО*, асп., НТУ «ХП», Харків;

*І.С. БРОДЮК*, студент, НТУ «ХП», Харків;

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

## **ВИКОРИСТАННЯ ВОДНО-СПИРТОВОГО РОЗЧИНУ КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

У статті наведено результати досліджень нейтралізації соняшникової олії спиртовим розчином кальцированої соди. Обрані оптимальні режими, отримана математична модель цього процесу.

**Ключові слова:** соняшникова олія, нейтралізація, кальцинована сода, водно-спиртовий розчин.

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Олійно-жирова промисловість України це – одна з провідних галузей харчової промисловості. Готова продукція галузі – олія – надходить до торговельної мережі для задоволення попиту населення, а також є важливим напівфабрикатом – обов'язковим компонентом при виготовленні широкого асортименту предметів споживання. Висока якість цієї продукції цілком залежить від якості рафінованої олії. Однією з головних стадій рафінації є стадія нейтралізації, яка здійснюється з метою видалення жирних кислот, присутність яких знижує харчову цінність олій та жирів і ускладнює їх подальшу переробку. Ефективність процесу нейтралізації визначається кількістю нейтралізованого жиру і кількістю відходів. Відходами вважаються мило, ті жирові речовини, які захоплюються водною суспензією мила з жиру (олії) в результаті процесу нейтралізації (в тому числі жир), і можуть бути використані в олійно-жирової промисловості або інших галузях. Скорочення відходів та втрат жиру при нейтралізації з соапстоку – важливе завдання, оскільки ефективність всього рафінаційного виробництва переважно визначається цією стадією [1]. В зв'язку з цим створення ефективної технології рафінації, яка забезпечує отримання високоякісної нейтралізованої олії при низьких значеннях відходів та втрат, являється актуальним.

© С.М. Мольченко, І.С. Бродюк, І.М. Демидов. 2013

**Аналіз останніх досліджень і літератури.** На практиці для видалення жирних кислот використовують методи, що склалися в результаті тривалого досвіду, які можна об'єднати в дві групи:

– фізико-хімічні методи, засновані на хімічній взаємодії вільних жирних кислот з розчинами лугів;

– фізико-хімічні методи, засновані на видаленні жирних кислот методом дистиляції чи адсорбції.

Принцип дистиляційного видалення з олії жирних кислот заснований на властивості останніх відганяти з гострим паром. Але цей метод може застосовуватися не до всіх жирів та олій. Найкращий ефект ця технологія дає при переробці висококислотних рослинних олій з низьким вмістом фосфоліпідів (пальмової, пальмоядрової, кокосової олії), тваринних і гідрованих жирів.

Найбільш поширеним методом видалення жирних кислот є їх нейтралізація розчином лугу. Є досвід по нейтралізації жирних кислот різними лужними агентами (гідроксидом натрію, кальцинованою содою, силікатом натрію та ін). Широке промислове поширення набуло використання тільки розчину гідроксиду натрію. Однак процес лужної рафінації не вичерпується реакцією нейтралізації жирних кислот. Механізм цього процесу досить складний. Частинки мила, що утворилися від взаємодії жирних кислот з лугом сильно впливають на подальшу поведінку всієї системи, а саме, на ступінь омилення нейтрального жиру і чіткість поділу жирової і водної фаз, що в сукупності визначає вихід нейтралізованого жиру. Цей вплив, у свою чергу, значною мірою залежить від умов, в яких буде протікати формування частинок мила, їх коагуляція і відділення від нейтралізованої олії.

Експериментально встановлено, що зниження кислотного числа приблизно однаково при нейтралізації жирних кислот різними нейтралізуючими агентами (гідроксидом натрію, кальцинованою содою, силікатом натрію). Однак найбільша ступінь омилення нейтрального жиру спостерігається при нейтралізації жирних кислот розчинами гідроксиду натрію, але ступінь захоплення милом нейтрального жиру найбільш висока при використанні розчину силікату натрію, що пояснюється виділенням водних гелів кремнієвої кислоти в процесі нейтралізації жирних кислот. Захоплення нейтрального жиру гелями кремнієвої кислоти настільки вели-

ке, що перебиває економію жиру за рахунок слабшого омилення. Наявність кремнієвої кислоти ускладнює транспортування соапстоку і можливість використання розчинів силікату натрію в безперервних методах нейтралізації жирів і поділу жирової і водної фаз.

Найдешевшим реагентом для нейтралізації олій та жирів є кальцинована сода. Проте, недоліком кальцинованої соди є сильне піноутворення, яке відбувається через рясне виділення вуглекислого газу при нейтралізації, що може призвести до нерегульованого збільшення обсягу реакційної суміші [2, 3].

Тому далі було прийнято рішення дослідити процес нейтралізації олій водно-спиртовими розчинами. В якості лужного реагенту був обраний розчин кальцинованої соди у 60%-ному етиловому спирті. Під час взаємодії жирних кислот з двовуглекислим натрієм в реакцію, на відміну від лугу, не вступають складні ефіри (ацилгліцероли), тому будуть знижуватися втрати жирів при нейтралізації. Для того, щоб під час реакції не відбувалося емульгування жирів у водному розчині потрібен спирт. У водно-спиртовому розчині утворюється мило, яке практично не проявляє поверхнево-активних властивостей. Це дозволить досить легко відділяти нейтралізовану олію (жир) від водно-спиртового розчину мила [4].

**Мета дослідження.** Дослідження процесу нейтралізації соняшникової олії водно-спиртовим розчином кальцинованої соди. Вибір оптимальних режимів процесу.

**Матеріали дослідження.** Об'єктом дослідження була обрана нерафінована соняшникова олія з кислотним числом 1,07 мг КОН/г. В якості нейтралізуючого агента – насичений розчин вуглекислого натрію у 60 %-му етанолі, концентрація якого складала  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6,36$  г/л.

У літературі відсутні дані про застосування спиртових розчинів кальцинованої соди для нейтралізації олій і жирів. Тому в нашому дослідженні спочатку проводилася пробна нейтралізація. Для цього був приготований насичений водно-спиртовий розчин соди, концентрація якого складала 6,36 г/л. Процес поводили в реакторі з мішалкою при інтенсивному перемішуванні, що добре імітує виробничі умови. Олію нагрівали при перемішуванні до заданої температури в залежності від заданих початкових умов. При досягненні заданої температури, не припиняючи перемішування, вносили розраховану кількість розчину вуглекислого натрію у

60 %-му спирті. Через певні часові проміжки олію промивали водно-спиртовим розчином та відстоювали, при цьому спостерігали чіткий розподіл фаз олії та водно-спирто-мильного розчину. Після чого в олії визначали кислотне число нейтралізованої олії за методикою [5], за яким судять про якість проведеної рафінації. Кислотне число не повинно перевищувати 0,20 мг КОН/г. Пробна нейтралізація олії проводилася при наступних умовах: температура процесу – 70 °С, кількість надлишку нейтралізуючого розчину – 30 %, концентрація розчину – 6,36 г/л.

**Результати дослідження.** Зміну кислотного числа від часу процесу показано на рис. 1.



Рис. 1. Зміна кислотного числа після нейтралізації вуглекислим натрієм у 60 %-му етанолі від часу процесу

З даної залежності (рис. 1) ми бачимо, що кислотне число нижче за 0,2 мг КОН/г. Тому наступною задачею нашого дослідження було встановлення оптимального режиму процесу нейтралізації.

Для визначення оптимального режиму було проведено повний факторний експеримент першого порядку, що передбачає одночасне варіювання всіх факторів при його проведенні за певним планом, поданні математичної моделі (функції відгуку) у вигляді полінома і дослідженні останнього методами математичної статистики [6]. Попередніми дослідженнями було встановлено, що найбільш важливими факторами, які впливають на нейтралізацію олії з є:  $x_1$  – температура процесу, °С з інтервалом варіювання від 55 до 75;  $x_2$  – тривалість процесу, хв., з інтервалом варіювання від 10 до 40;  $x_3$  – кількість надлишку нейтралізуючого агента, % з інтервалом варіювання від 5 до 30. Функцією відгуку  $y$  – кислотне число, мг КОН/г. Концентрація розчину вуглекислого натрію, яка роз-

рахована при 55 °С, залишалась незмінною. За даними експерименту було отримано наступне рівняння регресії:

$$y = 1,3 - 0,014x_1 - 0,021x_2 - 0,0056x_3 + 0,00024x_1x_2 + 0,0001x_2x_3.$$

За допомогою комп'ютерних програм була побудована поверхня, яку зображено на рис. 2 (при постійному надлишку).

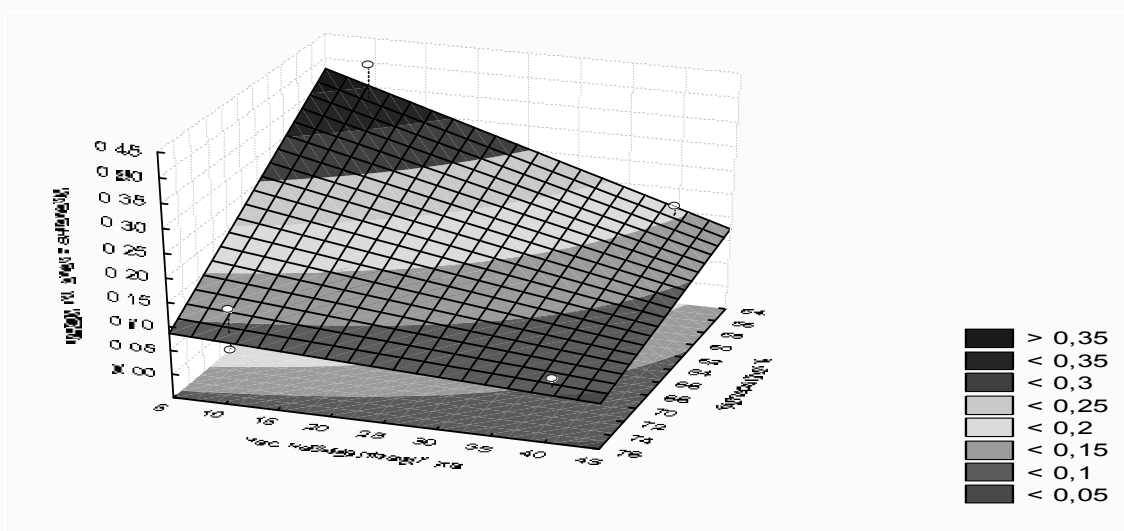


Рис. 2. Залежність кислотного числа від часу нейтралізації та температури

За отриманим рівнянням регресії, яке адекватно описує отриману модель, було побудовано змінення кислотного числа, яке залежить від двох параметрів, а один параметр залишається константою. Приклад такої залежності при постійному надлишку 15 % зображено на рис. 3.

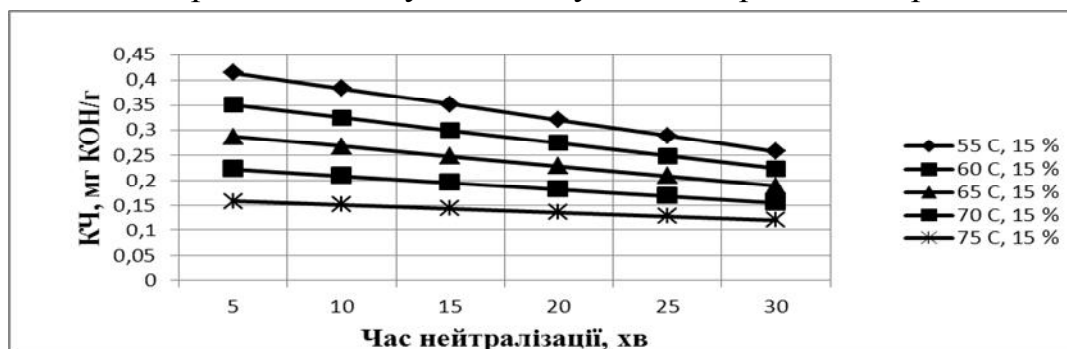


Рис. 3. Залежність кислотного числа від часу нейтралізації та температури

З даних залежностей, які показані на рис. 3 та поверхні на рис.2, в результаті оптимізації отримані режими, при яких кислотне число нижче, ніж 0,2 мг КОН/г: температура нейтралізації 75 °С; кількість надлишку розчину вуглекислого натрію 15 %; тривалість нейтралізації 5 хвилин.

Було перевірено значення кислотного числа після нейтралізації розчином вуглекислого натрію за цими параметрами в соняшниковій олії з початковим кислотним числом 3,2 мг КОН/г. При відтворенні досліду отримали значення кислотного числа 0,161 мг КОН/г, при розрахунковому за рівнянням регресії 0,158 мг КОН/г (що говорить про гарну збіжність результатів розрахунку і експерименту).

**Висновки.** Існуючі методи нейтралізації олій призводять до втрат нейтрального жиру або передбачають утворення мильних розчинів, які не користуються попитом на ринку, тому створення ефективної технології рафінації, яка забезпечує отримання високоякісної нейтралізованої олії при низьких значеннях відходів та втрат, являється актуальним. Доведено, що застосування водно-спиртових розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  забезпечує високу якість нейтралізації олії. Визначено, що раціональними умовами нейтралізації соняшникової олії є наступні: температура –  $75^\circ\text{C}$ ; кількість надлишку розчину вуглекислого натрію 15 %; тривалість реакції 5 хв.

**Список літератури:** 1. *Калашева Н.А.* Нормативы отходов и потерь при щелочной рафинации масел и жиров и причины, влияющие на их величину / *Н.А. Калашева, А.Г. Анисимова, Е.М. Азнаурьян.* – Масложировая промышленность, 1998. – № 1, С. 10–13. 2. *Азнаурьян М.П.* Современные технологии очистки жиров, производства маргарина и майонеза / *М.П. Азнаурьян, Н.А. Калашева* – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 368 с. 3. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / *Р.О'Брайен:* пер. с англ. 2-го изд. *В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды* – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 4. *И.Н. Демидов.* Использование этанола в масложировой промышленности. Научно-виробничий журнал «Олійно-жировий комплекс»: Дніпропетровськ, №1 (4), 2004. – С. 27–29. 5. ДСТУ ISO 660: 2009. Жири тваринні та рослинні й олії. Метод визначення кислотного числа та кислотності (ISO 660: 1996, IDT). 6. *Бондарь А.Г.* Планирование эксперимента в химической технологии / *А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха.* – К. : Высшая школа, 1976. – 184 с.

*Надійшла до редколегії 24.09.2013*

УДК 665.347.8

**Використання водно-спиртового розчину кальцинованої соди для нейтралізації соняшникової олії / Мольченко С.М., Бродюк І.С., Демидов І.М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. Х: НТУ «ХПІ». – 2013. – № 55 (1028). – С. 80–85. Бібліогр.: 6 назв.**

В статье приведены результаты исследований нейтрализации подсолнечного масла водно-спиртовым раствором кальцинированной соды. Выбраны оптимальные режимы, получена математическая модель этого процесса.

**Ключевые слова:** подсолнечное масло, нейтрализация, кальцинированная сода, водно-спиртовой раствор.

The article shows the results of research in the field of sunflower oil neutralization using water-alcohol solution of sodium carbonate. The optimum regimes were chosen during the research. The author also made the mathematical model of the process.

**Keywords:** sunflower oil, neutralization, sodium carbonate, water-alcohol solution.