

*А.О. НЕТРЕБА*, асп., НТУ «ХПІ»,

*Ф.Ф. ГЛАДКИЙ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

## **ІНТЕНСИВНЕ ОХОЛОДЖЕННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИВЕДЕННЯ ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН**

Описано фотометричний метод контролю процесу кристалізації воску в соняшниковій олії при її інтенсивному охолодженні. Метод дає можливість кількісного визначення вмісту воску в певний момент процесу кристалізації. Приведено калібрувальний графік та рівняння для визначення вмісту воску в соняшниковій олії за її оптичною густиною. Доведена можливість використання інтенсивного охолодження соняшникової олії для виведення воскоподібних речовин.

**Ключові слова:** воскоподібні речовини, кристалізація, калібрувальний графік, оптична густина, соняшникова олія.

**Вступ.** В олію віск потрапляє при руйнуванні оболонки насіння під час пресування. Підвищений вміст воску негативно впливає на товарний вигляд олії. У зв'язку з цим необхідно видаляти воскоподібні речовини та віск із олії шляхом її охолодження до температури утворення кристалів. Кристалізація доволі складний та недостатньо вивчений процес, який займає багато часу та потребує уважного ставлення до дотримання параметрів проведення процесу. Це ставить питання про визначення вмісту воску в рослинних оліях та про вдосконалення процесу кристалізації воску та воскоподібних речовин з олії.

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** Воскові речовини представляють собою складні багатокомпонентні суміші органічних речовини різноманітного походження і складу. Внаслідок високої температури плавлення (32 – 98 °С) воскові речовини утворюють в олії при її охолодженні тонку та дуже стійку завесь кристалів, так звану «сітку».

Процес видалення воскових речовин входить до складу сучасних методів рафінації соняшникової олії. Фізичною основою цього процесу слугує фазовий перехід воскових речовин із рідкого стану в твердий та носить назву кристалізації в ізотермічному режимі, тобто «вінтеризації» або «виморожування» олії [1 – 3].

Процес кристалізації можна порівняти з хімічною реакцією, оскільки необхідно подолати деякий бар'єр енергії, щоб створити молекулярні групи, які згодом перетворяться у кристали, і це потребує переохолодження.

© А.О. Нетреба, Ф.Ф. Гладкий, 2013

Цей процес пов'язаний з великим тепловим ефектом, тепла енергія якої зосереджена на поверхні розділу кристал-розчин [4 – 5].

Переохолодженням називається явище утворення метастабільного стану рідини, охолодженої до температури плавлення відповідної твердої фази.

Формування кристалічної структури може відбуватися відразу або впродовж довгого періоду. Тип утворених кристалів обумовлює їх структуру та властивості. Кожна кристалічна форма має специфічні кристалічні властивості, наприклад, вони різняться по температурі плавлення, розчинності та ін. Кристалічна решітка, що утворюється на початку кристалізації, відносно «рихла», по мірі протікання процесу молекули мають тенденцію упаковуватися ближче одна до одної, що з часом приводить до утворення найщільнішої кристалічної решітки, яка займає найменший простір [5 – 7].

В залежності від швидкості та темпу охолодження може бути отримана різна структура кристалів (крупнозерниста або мілкозерниста). Темп охолодження задається часом, впродовж якого відбувається зростання кристалу. Швидкість кристалізації залежить від складу та будови молекул речовини: «компактні» молекули малих розмірів, що мають симетричне розміщення заряджених часточок, завдяки чому створюють навколо себе незначне електричне поле, в рідині більш рухомі і для них необхідна більша швидкість кристалізації. Навпаки, «громіздкі» молекули, що містять велику кількість атомів та мають великі розміри та створюють навколо себе сильне електричне поле, менш рухомі і для них швидкість кристалізації невелика [8].

Дійсно, складна гетерогенна система «олія – супутні речовини» з самого початку настільки стійка, що це обумовлює труднощі для повного видалення із неї воскоподібних речовин [9].

В зв'язку з цим актуальним є розробка нових ефективних методів кристалізації та виведення високомолекулярних воскових сполук з олії. Необхідний контроль впродовж всього процесу кристалізації та можливість визначення повного вилучення воску наприкінці «вінтеризації».

Всі відомі методи визначення воску в рослинних оліях характеризуються високими затратами праці та займають дуже багато часу. Так в [10] пропонують метод кількісного аналізу воску та воскоподібних речовин в олії з використанням фізико-хімічних методів розділення воску і олійної основи з наступним виділенням фракції воску гарячим етиловим спиртом та відокремлення твердої фракції на фільтрах. При цьому для проведення процесу необхідно багато часу та спеціальне обладнання.

В той же час відомий метод оцінки ефективності наявності воску в рослинних оліях та повноти його видалення під час процесу вінтизації, який заснований на здатності воску випадати з соняшникової олії при низьких плюсових температурах [11]. За даними «Холодного тесту» проба соняшникової олії повинна простояти при температурі  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 24 годин або при кімнатній температурі протягом 72 годин. Результатом випробування є відсутність воску та воскоподібних речовин після закінчення заданого часу, тобто не спостерігаються завислі кристали воску, що визначають візуально. Недоліками даного методу являється його суб'єктивність, значна тривалість та якісний характер.

Більш простим, надійним та доступним методом кількісного аналізу вмісту воску та воскоподібних речовин в олії є фотометричний метод. Цей метод дає малу похибку аналізу на рівні 2 – 3 %. В основі таких методів лежить залежність оптичної густини олії при певній довжині хвилі від концентрації воску в ній.

В [12 – 13] представлений новий метод визначення воску в соняшниковій олії з великою точністю та малими витратами часу, підвищує чутливість методу, спрощує проведення дослідів та виключає суб'єктивні похибки. Фотометричні методи вивчають поглинальну властивість речовини, тобто в основі методу лежить залежність оптичної густини речовини, що підлягає аналізу, від її концентрації в розчині. Та великим недоліком цього методу є його апаратне забезпечення. Справа в тому, що для даного методу необхідні спеціальна вимірювальна кювета та спеціальний апаратурно-програмний комплекс. Хоча в [13] представлений такий метод визначення воску в олії, який дозволяє знімати показання процесу кристалізації впродовж певного часу, тобто вивчає кінетику кристалізації.

**Мета досліджень.** Визначити можливість проведення процесу вінтизації соняшникової олії при її інтенсивному охолодженні. Встановити температурний режим та тривалість охолодження при інтенсивному процесі кристалізації соняшникової олії. Визначити також здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати щонайменші частки твердої фази, що утворюються при інтенсивному охолодженні рідкої фази.

**Матеріали та результати досліджень.** Метод фотометричного визначення воску в соняшниковій олії дозволяє значно скоротити тривалість проведення аналізу, підвищити його чутливість, та дозволяє виключити певні суб'єктивні помилки.

Випробування проводили на приборі колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2, що дозволяє проводити вимірювання оптичної густини мутних зависі, емульсій та колоїдних розчинів [14].

Взявши за основу [12 – 13] будуємо калібрувальний графік при довжині хвилі  $\lambda = 440$  нм. Дослідження проводили в кюветі 10 мм. Модельні зразки готували на тричі вимороженій соняшниковій олії при температурі 4 – 5 °С, з внесенням в неї необхідної кількості воску (виділеного та очищеного (обезжиреного) воску із соняшnikової олії). З метою повного розчинення воску пробу соняшникової олії з внесеним воском нагрівали до температури 95 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії охолоджували. Темп охолодження становить 0,1 °С/хв. Віск та воскові сполуки виділявся у вигляді «сітки» (спостерігалось помутніння олії), після чого заміряли оптичну густину відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску.

Калібрувальний графік залежності концентрації воску в соняшниковій олії від її оптичної густини приведений на рис. 1. З цього графіку виводимо 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.

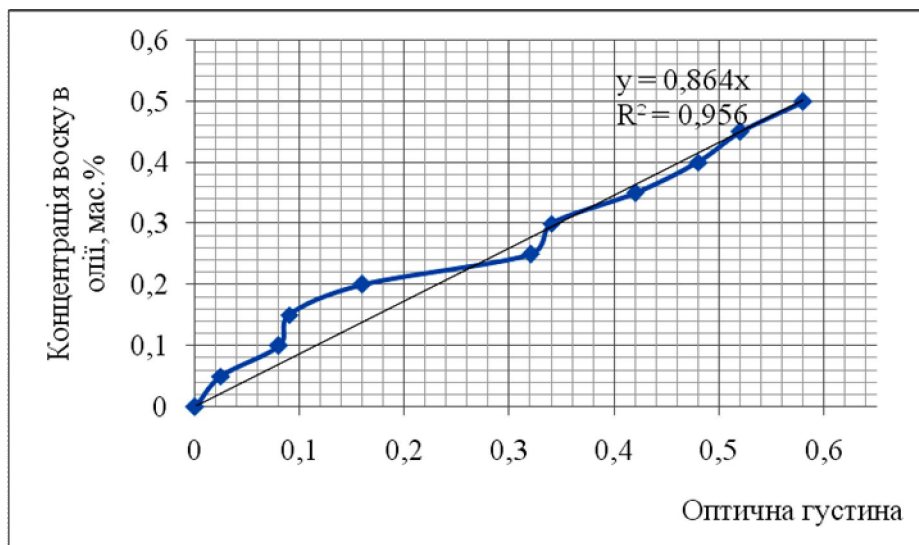


Рис. 1 – Залежність концентрації воску в соняшниковій олії від її оптичної густини

Коефіцієнт кореляції виведений із рівняння свідчить про те, що рівняння добре описує дослідні дані, та має високу відтворюваність [15].

З калібрувального графіку видно, що чим більша кількість воску та воскоподібних речовин в соняшниковій олії, тим краще і точніше можна визначити процентний вміст воску.

Використовуючи отриманні данні проводимо процес кристалізації воску по традиційній схемі та впроваджуємо інтенсивне охолодження соняшникової олії. Для цього використовуємо нові модельні зразки, які готувались на тричі вимороженій соняшниковій олії, з внесенням в неї кількості воску концентрацією 0,3; 0,4 та 0,2 мас. % (щоб прослідкувати характер кристалізації для систем із різним вмістом воску). З метою повного розчинення воску пробу соняшникової олії з внесеним воском нагрівали до температури 90 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії охолоджували традиційним методом (як на виробництві; темп охолодження становить 0,1 °С/хв.). При цьому кожні 30 хвилин, починаючи з 50 хвилини від початку процесу, проводили заміри на фотоколориметрі відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску. Віск та воскові сполуки поступово виділявся у вигляді «сітки», з їх виділенням змінювалась і оптична густина зразка.

На рисунку 2 показаний процес кристалізації впродовж всього періоду.

Підвищений вміст воскоподібних речовин, які виділились із соняшникової олії в процесі її витримки при низькій температурі, говорить про те, що із розчину виділились найбільш тугоплавкі триацилгліцерини, що містять у своєму складі стеаринову і пальмітинову кислоти, які дають більше помутніння на 0,04 % (рис. 2).

З отриманих даних видно, що для повного формування кристалів воску та воскоподібних речовин соняшникової олії при традиційному методі вінтеризації необхідний час кристалізації складає 420 хвилин при температурі 12 °С, та витримки суспензії при 5 °С впродовж 200 хвилин для їх агломерації.

При цьому утворюються кристали воску настільки малого розміру, що при фільтрації з використанням фільтруючого бельтингу навіть через шар допоміжного фільтруючого матеріалу їх доволі складно затримати на поверхні фільтру.

До того ж це займає достатньо багато часу, витрат тепла та енергії, потребує складного апаратурного оформлення.

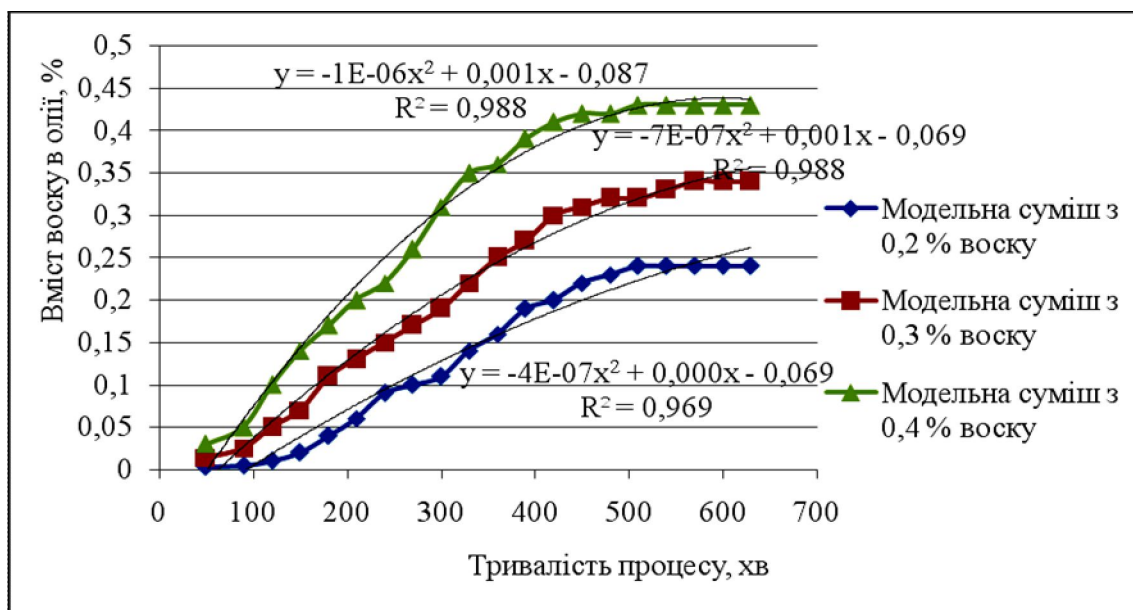


Рис. 2 – Зміна кількісного складу воскоподібних речовин соняшникової олії залежно від тривалості процесу та температури

Ми ж пропонуємо новий метод – інтенсивне охолодження соняшникової олії з утворенням найменших часточок воскоподібних речовин та фільтрацію на волокнистих фільтруючих матеріалах – фільтрах Петрянова.

За допомогою фотометричного методу встановимо раціональні параметри проведення інтенсивного охолодження.

Для цього ці ж зразки соняшникової олії зі вмістом воскоподібних речовин в кількості 0,2; 0,3 та 0,4 мас. % знову розплавляли при температурі 95 – 105 °С та витримували при цій температурі до повного розчинення воску в олії. Потім пробу соняшникової олії інтенсивно охолоджували. Темп охолодження становить 1°/хв. Вимірювання проводили кожні 10 хвилин на фотокolorиметрі відносно контрольної проби олії (тричі вимороженої), що не містить воску.

На основі отриманих даних та калібрувального графіку вивчаємо кінетику процесу інтенсивної кристалізації соняшникової олії (рис. 3).

З таблиці та графіків видно, що для повного формування кристалів воску при новому методі інтенсивної кристалізації соняшникової олії встановлені такі параметри: охолодити олію з 95 – 105 °С до 5 °С за 80 хвилин. Потім олію без витримки направляти на фільтрацію з використанням волокнистих фільтруючих матеріалів.

Перевірено здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати найменші кристали воску в противагу бельтингу. Проведена фільтрація соняшникової олії отриманої при інтенсивному охолодженні.

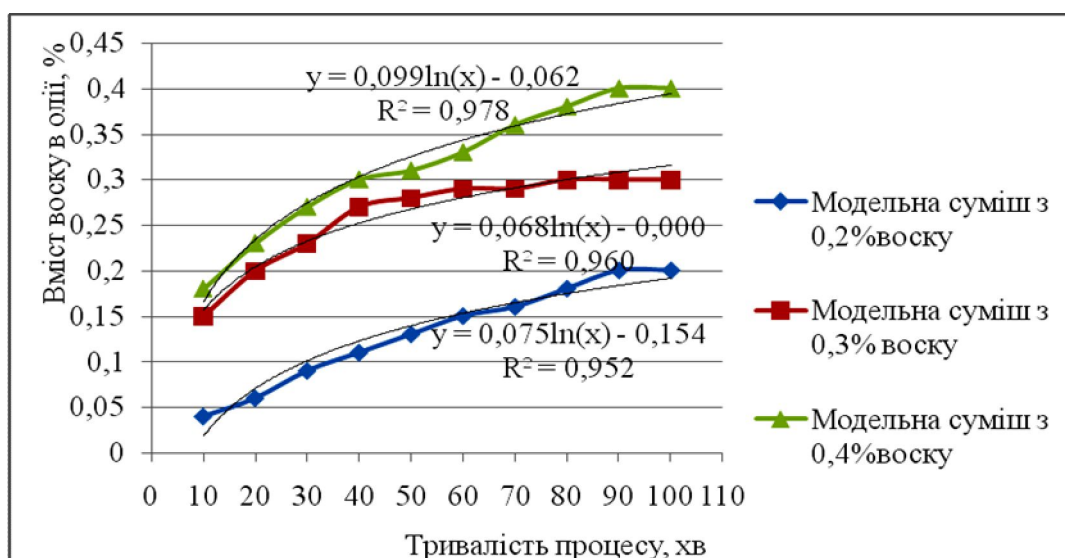


Рис. 3 – Кінетика інтенсивної кристалізації воскоподібних речовин соняшникової олії

Таблиця – Результати процесу фільтрації

Показники профільтрованої соняшникової олії	Через волокнистий фільтруючий матеріал – фільтр Петрянова	Через бельтинг фільтруючий та крізь шар допоміжної фільтруючої речовини (перліту)	Примітка
Оптична густина	0	0,05	Показання КФК-2
Вміст воску у фільтраті, %	0	0,05	За калібрувальним графіком та формулою
Прозорість	Прозора	Легке помутніння	За холодним тестом, ДСТУ 4492:2005

### Висновки.

За результатами досліджень показана можливість проведення процесу вінтеризації соняшникової олії при її інтенсивному охолодженні та встановленні температурний режим та його тривалість. Доведена здатність волокнистих фільтруючих матеріалів затримувати щонайменші частки твердої фази, що утворюються при інтенсивному охолодженні рідкої фази. Отримані дані будуть використані для розробки нової удосконаленої технології вінтеризації соняшникової олії.

**Список літератури. 1.** *Ивановский Л.* Энциклопедия восков: в 2 томах / *Л. Ивановский*; [пер. с немецкого *В.В. Зотовой*] – Л.: Гостоптехиздат, 1956. – Т. 1: Воски и их важнейшие свойства. – 1954. – 147 с.  
**2.** *О’Браєн Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / *Р. О’Браєн*; [пер. с англ.

[В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Маглы]]. – [2-е изд.]. – С.-Пб.: Профессия, 2007. – 752 с. **3.** Ливинская С.А. Удаление восков из растительных масел фракционной кристаллизацией / С.А. Ливинская, Н.Л. Меламуд // Масложировая промышленность. – 2009. – № 2. – С. 37 – 39. **4.** Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с. **5.** Стринлэнд-Колстэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стринлэнд-Колстэбл. – Л.: Недра, 1971. – 299 с. **6.** Тютюнников Б.Н. Хімія жирів: підручник / Б.Н. Тютюнников, З.І. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – Х.: НТУ «ХП», 2002. – 452 с. **7.** Эфендиев А.А. Растворимость восков в подсолнечном масле / А.А. Эфендиев, А.Б. Рафальсон, Г.П. Забровский // Масложировая промышленность. – 1994. – № 1-2. – С. 27 – 28. **8.** Мартовицук Е. В. Извлечение восков в электрическом поле / [Е. В. Мартовицук, Н. С. Арутюнян, В.М. Копейковский и др.] // Масложировая промышленность. – 1980. – № 6. – С. 13 – 16. **9.** Ситанов С.В. Растворимость и кристаллизация высокомолекулярных восковых соединений в маслосодержащих системах: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / С.В. Ситанов. – Иваново, 2002. – 20 с. **10.** Арутюнян Н.С. Лабораторный практикум по химии жиров / [Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.В. Мартовицук и др.]; под ред. проф. Н. С. Арутюняна, Е.П. Корненой. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 264 с. **11.** Олія соняшникова. Технічні умови. Додаток А. Холодний тест: ДСТУ 4492:2005. [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. **12.** Разговоров П.Б. Экспресс-анализ восков в растительных маслах / П.Б. Разговоров, С.В. Ситанов // Масложировая промышленность. – 2009. – № 3. – С. 21 – 23. **13.** Низаметдинов А.М. Метод количественного определения содержания восков в растительных маслах / [А.М. Низаметдинов, Б.А. Соломин, А.А. Черторийский, М.Л. Конторович] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Вып. 15, № 4. – (Серия: Физика и электроника). – С. 42 – 46. **14.** Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, Е.С. Бойчинов. – Л.: Химия, 1988. – 176 с. **15.** Бондарь А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учебное пособие / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потеженко. – К.: Вища школа. – 1980. – 264 с.

Поступила в редколлегию 14.10.13

УДК 665.36

**Вивчення процесу кристалізації воску в соняшниковій олії при її інтенсивному охолодженні / А.О. Нетреба, Ф.Ф. Гладкий // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Бібліогр.: 15 назв.**

Описанный фотометрический метод контроля процесса кристаллизации воску в подсолнечном масле. Метод предоставляет возможность количественного определения содержания воска в любой момент процесса кристаллизации. Приведен калибровочный график и уравнение для определения содержания воска в подсолнечном масле, исходя из её оптической плотности. Доказана возможность интенсивного охлаждения подсолнечного масла с выведением всех воскоподобных веществ

**Ключевые слова:** растительный воск, кристаллизация, калибровочный график, оптическая плотность, подсолнечное масло.

The article described a photometric method for the study of the crystallization process the wax in sunflower oil. This method enables the quantitative determination of the wax crystallization process at any time. An equation of the calibration curve and for determination of sunflower oil wax, based on its optical density. The opportunity of intensive cooling of sunflower oil with breeding of waxy substances

**Keywords:** vegetable wax, crystallization, the calibration curve, optical density, sunflower oil.