

УДК 665.3

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНО-ЕТАНОЛЬНОГО РОЗЧИНУ КАРБОНАТУ КАЛІЮ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

І.М. Демидов, доктор технічних наук, професор, кафедра технології жирів та продуктів бродіння; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

С.М. Мольченко, асистент; кафедра технології жирів та продуктів бродіння; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Наведено результати досліджень нейтралізації соняшникової олії водно-етанольним розчином карбонату калію. Встановлено раціональні технологічні параметри нейтралізації, які дозволяють прогнозувати технологічний процес нейтралізації жирів, а саме: температура, надлишок нейтралізуючого агента, час протікання нейтралізації. Показано, що використання водно-етанольного розчину карбонату калію як лужного агента для нейтралізації соняшникової олії дозволяє знизити відходи нейтрального жиру у соапсток.

Ключові слова: соняшникова олія, нейтралізація, карбонат калію, водно-етанольний розчин.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими практичними завданнями

Рафіновані жири та олії є високотехнологічною сировиною для харчової промисловості: масложирової, хлібобулочної, кондитерської, консервної, м'ясопереробної та ін. Технологія рафінації олій є досить трудомісткий і багатостадійний процес. І однією з головних стадій процесу рафінації олій та жирів є процес нейтралізації, оскільки ефективність процесу рафінації переважно визначається цією стадією [1].

Процес нейтралізації передбачає видалення з олій жирних кислот. В даний час для видалення жирних кислот в олійно-жировій промисловості використовують традиційні технології лужної нейтралізації, які використовують як нейтралізуючий агент гідроксид натрію. Однак кількість відходів і втрат при лужної нейтралізації досить висока і визначається захопленням нейтрального жиру в соапсток, а також омиленням нейтрального жиру лугом [2].

На сьогоднішній день безвідходні та маловідходні технології являють собою один з сучасних напрямків розвитку виробництва. Виникнення цього напрямку обумовлено необхідністю запобігти шкідливий вплив відходів промисловості на довкілля. У зв'язку з цим актуальним важливим практичним завданням є створення ефективної технології рафінації, яка забезпечить одержання високоякісної нейтралізованої олії при малих значеннях відходів і втрат.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Промислові способи лужної нейтралізації, в яких використовується як нейтралізуючий агент гідроксид натрію, обумовлюють досить велику кількість відходів і втрат нейтрального жиру. Крім того, існують екологічні проблеми, пов'язані з переробкою та утилізацією соапстоку – відходу лужної нейтралізації [3–5]. У зв'язку з цим в даний час розробляються технології, спрямовані на зниження відходів на цьому етапі рафінації [6–8].

Нами запропоновано технологію нейтралізації соняшникової олії водно-етанольними розчинами. Як нейтралізуючий агент обраний розчин карбонату калію у 50 %-вому етанолі. При взаємодії жирних кислот з карбонатом калію 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 етанол. Мило, що утворилося, у водно-етанольному розчині практично не виявляє поверхнево-активних властивостей. Це дозволить досить легко відокремлювати нейтралізовану олію (жир) від водно-етанольного розчину мила [9, 10].

Постановка завдання

Метою даної роботи є дослідження процесу нейтралізації жирних кислот соняшникової олії водно-етанольним розчином карбонату калію.

Відповідно до поставленої мети дослідження сформульовані і вирішені наступні задачі:

- встановити вплив обраного нейтралізуючого агента на ступінь видалення жирних кислот з гідратованої соняшникової олії;
- визначити раціональні технологічні параметри нейтралізації соняшникової олії водно-етанольним розчином карбонату калію;
- визначити фізико-хімічні показники нейтралізованої олії та соапстоку, одержаних за розробленою технологією.

Матеріали дослідження

Об'єктом дослідження обрано гідратовану соняшникову олію з кислотним числом 1,6 мг КОН/г. Як нейтралізуючий агент – розчин карбонату калію у 50%-му етанолі концентрацією 11 г/л і 41 г/л.

Для реалізації поставленого завдання в дослідженні спочатку проводилася пробна нейтралізація. Процес проводили в реакторі з мішалкою при інтенсивному перемішуванні, що добре імітує виробничі умови. Олію нагрівали, не припиняючи перемішування, вносили розраховану кількість водно-спиртового розчину карбонату калію. Через певні часові проміжки визначали кислотне число нейтралізованої олії, за яким судили про якість проведеної нейтралізації. Кислотне число в гідратованій олії не має перевищувати 0,20 мг КОН/г. Пробна нейтралізація олії проводилася за такими умовами: температура процесу – 70 °С, надлишок нейтралізуючого агента – 30%, концентрація розчину карбонату калію – 11 г/л і 41 г/л.

Результати дослідження

Зміна кислотного числа від часу процесу наведено на рис. 1.

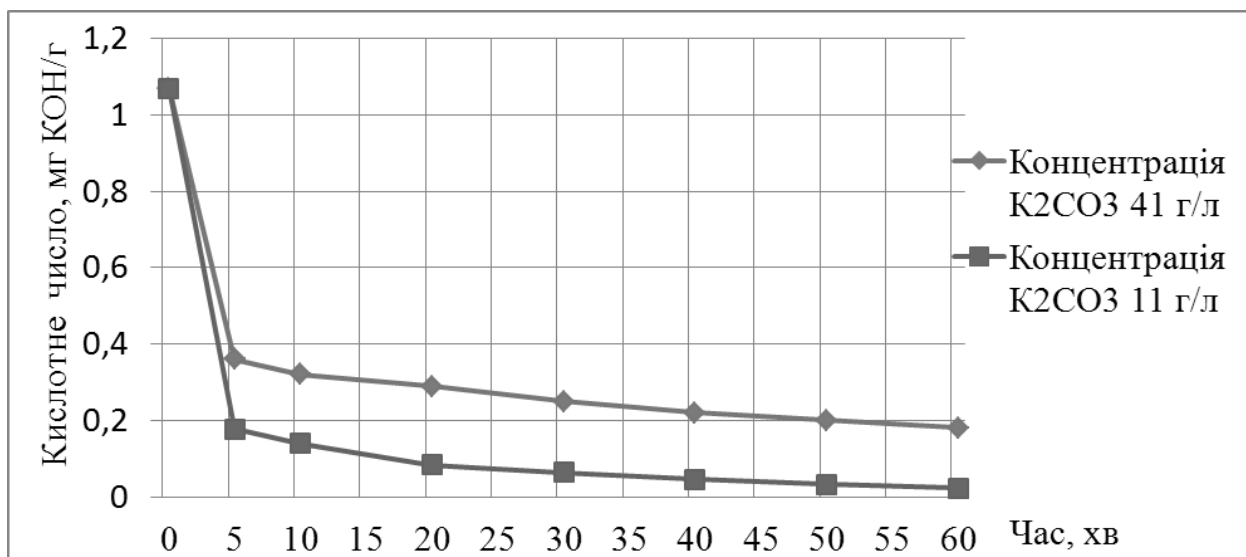


Рисунок 1 – Залежність кислотного числа в ході нейтралізації карбонатом натрію у 50 %-му етанолі від часу перебігу нейтралізації

З даної залежності (рис. 1) ми бачимо, що при використанні насичених розчинів реакція протікає значно повільніше. Це пов'язано з тим, що реакція нейтралізації протікає на межі поділу фаз, тому при використанні більш розведених розчинів при ретельному та інтенсивному перемішуванні реакційного середовища збільшується поверхня контакту реагентів, і реакція протікає значно швидше. Тому для подальших досліджень використовували водно-етанольний розчин карбонату калію з концентрацією 11 г/л.

Для визначення раціональних технологічних параметрів нейтралізації олії карбонатом калію у 50 %-вому етанолі проведено повний факторний експеримент за планом $N = 2^3$, що передбачає одночасне варіювання всіх факторів при його проведенні за певним планом, з одержанням після проведення розрахунків математичної моделі (функції відгуку) у вигляді полінома і дослідженні останнього методами математичної статистики [11].

Найбільш важливими факторами, які впливають на нейтралізацію олії є температура, час перебігу нейтралізації, надлишок нейтралізуючого агенту [2, 3], тому досліджуваними факторами були саме ці параметри: x_1 – температура з інтервалом варіювання від 55 до 75 °С; x_2 – час перебігу з інтервалом варіювання від 5 до 40 хв; x_3 – надлишок нейтралізуючого агенту з інтервалом варіювання від 5 до 30 %. Функцією відгуку y – кислотне число, мг КОН/г, за яким оцінювали повноту проходження нейтралізації олії водно-етанольним розчином карбонату калію. Концентрація карбонату калію залишалася незмінною.

За результатами експериментів одержано адекватне рівняння регресії, що пов'язує кислотне число (y) олії після нейтралізації карбонатом калію з вищенаведеними параметрами в закодованому вигляді

$$y = 0,1544 - 0,05562 \cdot x_1 - 0,07187 \cdot x_2 - 0,01562 \cdot x_3 + 0,01312 \cdot x_1 \cdot x_2.$$

Після підстановки реальних перемінних рівняння регресії приймає вигляд

$$KЧ = 0,74 - 0,0072 \cdot t - 0,009 \cdot \tau - 0,0012 \cdot Над + 0,000075 \cdot t \cdot \tau,$$

де $KЧ$ – кислотне число нейтралізованої олії, мг КОН/г;

t – температура проведення нейтралізації, °С;

τ – час перебігу нейтралізації, хв;

$Над$ – надлишок нейтралізуючого агента, %.

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

Для визначення раціональних технологічних параметрів нейтралізації олії на основі одержаного рівняння регресії побудована поверхня відгуку, яка відображає залежність кислотного числа олії в ході нейтралізації карбонатом калію у 50 %-вому етанолі від температури та часу перебігу нейтралізації (рис. 2).

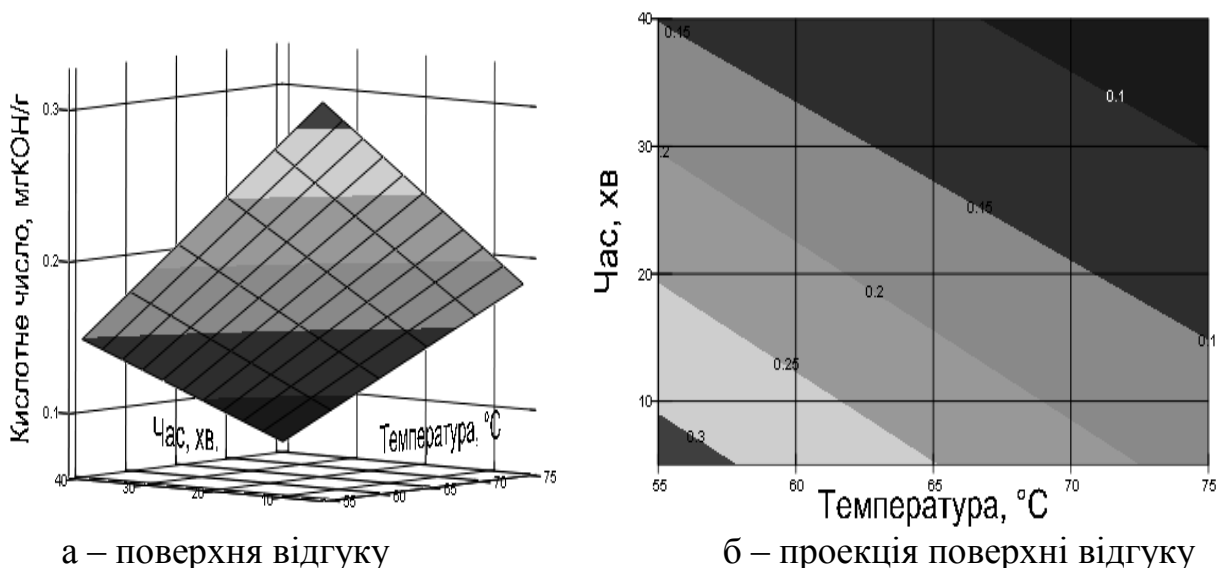


Рисунок 2 – Залежність кислотного числа олії від температури та часу перебігу нейтралізації в ході нейтралізації водно-етанольним розчином карбонату калію: а – поверхня відгуку; б – проекція поверхні відгуку

На основі одержаного рівняння регресії і поверхні відгуку визначені раціональні технологічні параметри нейтралізації олії 50 % водно-етанольним

розчином карбонату калію, які дозволяють прогнозувати технологічний процес нейтралізації жирів, а саме:

- температура нейтралізації – 75 °С;
- надлишок розчину карбонату калію – 5 %;
- час перебігу – 5 хв.

За цими раціональними умовами проведено нейтралізацію соняшникової олії з початковим кислотним числом 3,2 мг КОН/г та визначенні фізико-хімічних показники нейтралізованої олії та соапстоку. При відтворенні досліду одержали значення кислотного числа 0,175 мг КОН/г, при розрахунковому за рівнянням регресії 0,18 мг КОН/г. Порівняння експериментально одержаного кислотного числа нейтралізованої олії з кислотним числом, розрахованим за рівнянням регресії, свідчить про те, що створену регресивну модель у вигляді апроксимаційного полінома можна використовувати для прогнозування кислотних чисел в залежності від зміни досліджених технологічних параметрів.

Крім цього, аналіз соапстоку показав, що вміст нейтрального жиру у соапстоці складає ~ 0,005 %, це дозволяє до мінімуму знизити втрати нейтрального жиру у соапсток.

Висновки

Існуючі методи нейтралізації олій та жирів призводять до втрат нейтрального жиру або передбачають утворення мильних розчинів, що не користуються попитом на ринку, тому створення ефективної технології рафінації, яка забезпечує одержання високоякісних нейтралізованих олій при малих значеннях відходів і втрат, є актуальним.

Доведено, що застосування водно-етанольного розчину карбонату калію забезпечує високу якість нейтралізованої олії ($KЧ \leq 0,2$ мг КОН/г).

Визначено, що раціональними умовами нейтралізації рослинної олії, на прикладі соняшникової, є наступні:

- температура нейтралізації – 75 °С;
- надлишок водно-етанольного розчину карбонату калію – 5 %;
- тривалість процесу – 5 хвилин.

Доведено, що використання водно-етанольного розчину карбонату калію як лужного агенту для нейтралізації соняшникової олії дозволяє до мінімуму знизити втрати нейтрального жиру у соапсток.

З такого соапстоку можна одержувати жирні кислоти під дією діоксиду вуглецю.

Література

1. Калашева Н.А. Нормативы отходов и потерь при щелочной рафинации масел и жиров и причины, влияющие на их величину [Текст] / Н.А. Калашева, А.Г. Анисимова, Е.М. Азнаурьян // Масложировая промышленность. – 1998. – № 1. – С. 10–13.

2. Арутюнян Н.С. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.А. Нестерова. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
3. Паронян В.Х. Технология жиров и жирозаменителей [Текст] / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с.
4. 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.
5. 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.
6. Киншаков К.Д. Совершенствование технологии нейтрализации свободных жирных кислот подсолнечного масла / К.Д. Киншаков, О.С. Восканян, А.Ю. Кривова, О.Н. Беляева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2011. – № 11. – С 20–22.
7. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies [Text] / [Vaisali, C., Charanya, S., Belur, P.D. et. al.] // International Journal of Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 50. – Issue 1. – P. 13–23.
8. Петік І.П. Технологія лужної нейтралізації жирів в системі вода-гліцерін-етанол: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.06 / Петік Ігор Павлович. – Х., 2013. – 20 с.
9. Демидов И.Н. Использование этанола в масложировой промышленности / И.Н. Демидов // Научно-виробничий журнал «Олійно-жировий комплекс». – Дніпропетровськ, 2004. – № 1 (4) – С. 27–29.
10. Демидов И.Н. Новые технологичные процессы в масложировой промышленности / И.Н. Демидов // Зб. праць УкрНДІОЖ УААН. – Х., 2008. – вип. 2. – С. 14–17.
11. Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии [Текст] / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. – К.: Высшая школа, 1976. – 184 с.

Bibliography(transliterated)

1. Kalasheva N.A. Normativyi othodov i poter pri schelochnoy rafinatsii masel i zhirov i prichinyi, vliyayuschie na ih velichinu [Tekst] / N.A. Kalasheva, A.G. Anisimova, E.M. Aznauryan // Maslozhirovaya promyishlennost. – 1998. – № 1. – S. 10–13.
2. Arutyunyan N.S. Rafinatsiya masel i zhirov: Teoreticheskie osnovyi, praktika, tehnologiya, oborudovanie [Tekst] / N.S. Arutyunyan, E.P. Kornena, E.A. Nesterova. – SPb.: GIORД, 2004. – 288 s.
3. Paronyan V.H. Tehnologiya zhirov i zhirozameniteley [Tekst] / V.H. Paronyan. – M.: DeLi print, 2006. – 760 s.
4. 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.

5. 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.

6. Kinshakov K.D. Sovershenstvovanie tehnologii neytralizatsii svobodnyih zhirnyih kislot podsolnechnogo masla / K.D. Kinshakov, O.S. Voskanyan, A.Yu. Krivova, O.N. Belyaeva // Hranenie i pererabotka selhozsyrirya. – 2011. – № 11. – S 20–22.

7. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies [Text] / [Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P.D. et. al.] // International Journal of Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 50. – Issue 1. – P. 13–23.

8. Petik I.P. Tehnologiya luzhnoyi neytralizatsiyi zhiriv v sistemi voda-glitserin-etanol: avtoref. dis. kand. tehn. nauk: 05.18.06 / Petik Igor Pavlovich. – X., 2013. – 20 s.

9. Demydov I.N. Ispolzovanie etanola v maslozhirovoy promyishlennosti / I.N. Demydov // Naukovo-virobnichiy zhurnal «Oliyno-zhirovyy kompleks». – Dnipropetrovsk, 2004. – № 1 (4) – S. 27–29.

10. Demydov I.N. Novyye tehnologichnyie protsessyyi v maslozhirovoy promyishlennosti / I.N. Demidov // Zb. prats UkrNDIOZh UAAN. – H., 2008. – vip. 2. – S. 14–17.

11. Bondar A.G. Planirovanie eksperimenta v himicheskoy tehnologii [Tekst] / A.G. Bondar, G.A. Statyuha. – K.: Vysshaya shkola, 1976. – 184 s.

I.M. Demydov – Doctor of Technical Science, Professor; Professor; Department of technology of fats and fermentation products; National technical university "Kharkiv Polytechnic Institute".

S.M. Molchenko – Assistant; Department of technology of fats and fermentation products; National technical university "Kharkiv Polytechnic Institute".

