

УДК 665.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.236984

Раціональні умови одержання жирних кислот шляхом обробки соапстоку сірчаною кислотою

Н. С. Ситнік, К. В. Куниця, В. С. Мазаєва, В. С. Калина, А. М. Чернуха,
С. Е. Важинський, О. А. Ященко, М. В. Маляров, О. І. Богатов, Б. В.
Болібрух

В результаті лужної нейтралізації олій утворюється значна кількість соапстоку, утилізація якого створює екологічну та економічну проблему. В роботі досліджено одержання жирних кислот із соапстоку із застосуванням розкладання сірчаною кислотою.

Особливістю роботи є встановлення регресійних залежностей виходу та числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки соапстоку: температури та тривалості.

В якості сировини використано соапсток, одержаний після нейтралізації соняшникової олії. Показники соапстоку: масова частка води – 15,4 %, загального жиру – 71,9 %, жирних кислот – 64,5 %, нейтрального жиру – 7,4 %.

Визначено раціональні умови обробки соапстоку: температура (90–95) °С, тривалість 40 хв. За цих умов вихід жирних кислот становить 79,0 %, число нейтралізації 180,0 мг КОН/г. Якісні показники одержаних жирних кислот: масова частка води та летких речовин – 1,8 %, масова частка загального жиру – 97,0 %, глибина розщеплення – 64,5 % олеїнової кислоти, наявність мінеральних кислот – відсутні. Жирні кислоти відповідають жирним кислотам першого татунку згідно з ДСТУ 4860 (CAS 61788-66-7).

Зростання температури та тривалості контактування соапстоку з сірчаною кислотою збільшує вихід та число нейтралізації жирних кислот. Це пояснюється зниженням в'язкості реакційного середовища, збільшенням глибини розщеплення мил соапстоку сірчаною кислотою, підвищенням інтенсивності та тривалості масообміну.

Розроблені раціональні умови дозволяють одержувати жирні кислоти з соапстоку, які за складом відповідають жирним кислотам із олії соняшникової рафінованої дезодорованої.

Результати роботи дозволяють вирішувати ряд економічних та екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією соапстоку та можуть бути впроваджені на підприємствах з рафінації олій та у виробництві жирних кислот.

Ключові слова: відходи олієжирової галузі, лужна нейтралізація, соапсток, жирні кислоти, олія соняшникова.

1. Вступ

На різних стадіях рафінації олій та жирів утворюються відходи та побічні продукти. Отже, для олієжирової галузі актуальними є питання раціонального використання вторинних продуктів, розробка нових маловідходних

технологій [1]. Одним із головних видів відходів олієжирової галузі є соапсток, який утворюється в результаті лужної нейтралізації олій та жирів. Соапсток створює проблему, пов'язану з його переробкою, зберіганням та утилізацією. Соапстоки містять вологу, мило, вільні жирні кислоти, нейтральні триацилгліцероли, луг та інші речовини. Утилізація соапстоків як побутових відходів викликає проблему забруднення навколишнього середовища (грунту, вод, повітря зони скидання відходів) [2]. Соапстоки містять значну кількість жиру (до 70%). В роботі [3] зазначено, що жири здатні до окиснення з утворенням токсичних продуктів та виділенням великої кількості теплоти.

Але соапсток містить складові, які можуть бути використані у різних галузях промисловості. Соапстоки застосовують у миловарінні, у виробництві поверхнево-активних і текстильно-допоміжних речовин, як піногасний засіб, в кормових цілях [4]. Зазвичай соапсток потребує додаткової попередньої обробки, концентрування тощо. Економічну доцільність використання даного виду відходів потрібно розраховувати у кожному конкретному випадку. Доцільним використанням соапстоку є одержання жирних кислот. Жирні кислоти є цінною сировиною у виробництві продукції багатьох галузей промисловості.

Одним із пріоритетних питань в світі є збереження природних ресурсів та зниження негативного впливу відходів виробництва на навколишнє середовище. З цією метою відбуваються розробки нових технологій виробництва, методів очищення стічних вод, викидів у повітря, застосовуються нові види обладнання [5]. В роботі [6] зазначено, що методи поводження з промисловими відходами можуть бути класифіковані за трьома варіантами: зменшення джерела забруднення шляхом модифікації технологій, відновлення відходів, переробка відходів з метою одержання цінних продуктів або нейтралізації небажаних компонентів. Особливо актуальним напрямком є раціональне використання відходів, яких неможливо уникнути. Окрім покращення екологічної ситуації, це сприятиме підвищенню рентабельності виробництва за рахунок реалізації не тільки основної продукції, але і продукції, одержаної з відходів. Отже, переробка соапстоку з метою одержання жирних кислот є важливим напрямком досліджень, які сприяють покращенню екологічного стану довкілля та забезпеченню цінною сировиною виробничих процесів за різними напрямками.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Соапсток є багатотонажним відходом олієжирової галузі. При отриманні 1 т рафінованої олії утворюється (10-20) % соапстоку від маси олії. Цінність соапстоку обумовлена наявністю в ньому речовин жирової природи у вигляді мил, високомолекулярних карбонових кислот та триацилгліцеролів. Найбільш важливою складовою соапстоку є жирні кислоти.

В роботі [7] показано, що жирні кислоти використовуються для виробництва вищих жирних спиртів, ефірів, амідів, які застосовуються у виробництві поверхнево-активних речовин, миючих та косметичних засобів. Але при цьому відкритими питаннями залишаються рентабельність виробництва, потреба промисловості у цих речовинах та показники якості

жирних кислот, що використовуються в якості сировини.

В роботі [8] представлено термодинамічні властивості ефірів жирних кислот як компонентів пального. Досліджено термофізичні властивості біодизельного пального у високотемпературній газовій фазі для термодинамічних розрахунків робочих процесів поршневих двигунів. В роботі [9] досліджено виробництво та використання пального, збагаченого на вуглеводні, з соапстоку. Відзначено високу якість одержаного продукту та можливість його використання як альтернативи іншим видам пального.

Авторами [10] зазначено, що дотримання норм щодо токсичності сучасних автотранспортних засобів і спеціальної техніки є актуальним питанням. Застосовують різні заходи: вплив на робочий процес двигуна (процеси сумішоутворення та згорання) та на відпрацьовані гази (нейтралізацію чи очищення за допомогою спеціальних систем). Важливими є розробки у сфері зниження негативного впливу вихлопів на навколишнє середовище. В роботі [11] показано, що вже під час мінімального додавання біодизельного пального у кількості (2–5) % до нафтового пального знижується токсичність вихлопів дизельних двигунів. Таким чином, біодизельне пальне в світовій практиці знаходить широке застосування для покращення екологічного стану довкілля. Але важливим аспектом у виробництві біодизелю є питання сировини.

В роботі [12] зазначено, що вартість олії соняшnikової сягає 700 \$/т, вартість соапстоку (в перерахунку на жири) – 130 \$/т. Отже, олії та жири не є економічно доцільним видом сировини за причини їх вартості.

Авторами [13] показано, що перспективною сировиною для одержання біодизельного пального є жирні кислоти з відходів лужної нейтралізації олій. В дослідженнях вихід одержаних метилових ефірів жирних кислот склав (52–97) %. Але залишилися невирішеними питання, пов'язані з заходами, направленими на стабільне підвищення виходу ефірів. Вихід ефірів суттєво залежить від концентрації та вмісту вологи жирних кислот, що застосовуються як сировина у виробництві біодизелю. Отже, потрібна розробка раціональних умов та технології одержання жирних кислот високої якості, що забезпечить виробництво високоякісного пального з високим рівнем виходу.

Сучасні технології одержання жирних кислот з соапстоку полягають у розкладанні мінеральною кислотою. В роботі [7] зазначено, що найбільш поширено застосовують сірчану кислоту. Використання хлоридної кислоти для розкладання є нераціональним, оскільки її вартість є більшою, ніж вартість сірчаної кислоти. Використання нітратної кислоти показало, що 20 % кислоти витрачається не на пряму реакцію розкладання мила, а на відновлення її до окислів азоту. Це викликає підвищену її витрату. Також при цьому утворюються нітратні води, що містять органічні сполуки (жирні кислоти). Це створює небезпеку накопичення вод у ґрунті. Тому цей спосіб також не знайшов застосування. Таким чином, актуальними є розробки, спрямовані на ефективне одержання жирних кислот з соапстоку шляхом обробки сірчаною кислотою.

В роботі [14] представлено результати досліджень щодо виділення жирних кислот ферментативним та хімічним способом. Ферментативне виділення жирних кислот проводили у присутності культури *Yarrowia Lipolytica* та

гліцерину за умов 28 °С протягом 48 год. Хімічний спосіб полягав в обробці соапстоку сірчаною, соляною або ортофосфорною кислотою. Але недоліком ферментативного способу є суттєва тривалість процесу, що робить недоцільним використання такого методу. При цьому не розглянуто варіювання параметрів процесу виділення жирних кислот за цими двома способами, а також якісні показники одержаних жирних кислот, зокрема, число нейтралізації або їх концентрація в одержаному продукті.

Авторами [15] досліджено умови розкладання бавовняного соапстоку сірчаною кислотою з попереднім проведенням гідролізу соапстоку. Розглянуто вплив температури розкладання та концентрації розчину кислоти на вихід жирних кислот та вихід госсиполу. Але не показано, яким чином параметри процесу впливають на якість жирних кислот. Крім того, така технологія є досить складною та багатостадійною.

В роботі [16] показано наукові результати щодо одержання біодизельного пального, що являє собою бутилові ефіри жирних кислот. Розглянуто три способи одержання жирних кислот з соапстоку з метою одержання ефірів: обробка сірчаною кислотою; доомилення та обробка кислотою; доомилення, промивка розчином хлориду натрію та обробка кислотою. Недоліком дослідження є відсутність даних про вплив параметрів обробки соапстоку на вихід та якість жирних кислот. Це має важливе значення, оскільки від показників жирних кислот залежить не тільки якість та вихід ефірів, але і рентабельність виробництва біодизельного пального з жирних кислот, одержаних з соапстоку.

Таким чином, в існуючих дослідженнях показано, що ефективним сучасним методом вилучення жирних кислот з соапстоку є обробка сірчаною кислотою. Досліджено вплив деяких технологічних параметрів обробки соапстоку на вихід жирних кислот та ефективність одержання з них біодизельного пального. Але залишилися невирішеними питання, пов'язані з якісними показниками вилучених жирних кислот, їх складом. Ці дані є важливими, оскільки від якості жирних кислот залежить якість та економічна доцільність виробництва продукції на їх основі. На характеристики жирних кислот впливають вид та показники олії, яку піддавали лужній нейтралізації; технологічні параметри обробки соапстоку; вид та концентрація кислоти. Висока якість жирних кислот сприятиме підвищенню рентабельності підприємства за рахунок реалізації та переробки кислот для різних цілей.

Отже, невирішеним питанням у напрямку переробки відходів лужної нейтралізації є встановлення впливу умов обробки соапстоку одночасно на вихід та якісні показники жирних кислот.

3. Мета і завдання дослідження

Метою досліджень було встановлення залежності виходу та числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки відходу лужної нейтралізації олій (соапстоку) розчином сірчаної кислоти: температури та тривалості процесу. Це надасть можливість в промислових умовах одержувати жирні кислоти високої якості та прогнозувати вихід та число нейтралізації жирних кислот.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити показники якості дослідного зразку соапстоку, одержаного в результаті нейтралізації соняшникової олії;
- ідентифікувати залежність виходу та числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки соапстоку сірчаною кислотою та визначити раціональні параметри обробки соапстоку;
- дослідити показники якості та склад жирних кислот, одержаних за встановлених раціональних умов.

4. Матеріали та методи дослідження раціональних умов переробки соапстоку

4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

В даному дослідженні використовувалися наступні реактиви та матеріали:

- спирт етиловий ректифікований згідно з ДСТУ 4221:2003 (CAS 64-17-5);
- вода дистильована згідно чинної нормативної документації;
- калію гідроксид кваліфікації «ч.д.а.» згідно чинної нормативної документації;
- натрію гідроксид кваліфікації «ч.д.а.» згідно чинної нормативної документації;
- фенолфталеїн згідно чинної нормативної документації;
- метилоранж згідно чинної нормативної документації;
- кислота сірчана кваліфікації «ч. д. а.» згідно з ГОСТ 4204 (CAS 7664-93-9);
- ефір етиловий згідно чинної нормативної документації;
- хлорид кальцію вищого ґатунку згідно з ГОСТ 450 (CAS 10043-52-4).

4.2. Методика визначення показників якості промислового зразку соапстоку

Органолептичні показники соапстоку визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 5033:2008 (Метод визначання кольору, консистенції та запаху). Міжнародні методи визначення органолептичних показників: колір - ISO 15305, консистенція - AOCS Method Cc 16-60, запах - AOCS Cg 2-83.

Масову частку вологи визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 4603:2006 (ISO 662).

Масову частку загального жиру, масову частку жирних кислот визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 5033:2008 (ISO 17189, IDF 194).

4.3. Методика обробки соапстоку розчином сірчаної кислоти

В даній роботі обробку соапстоку сірчаною кислотою проводили наступним чином. Наважку соапстоку розміщували у термостійку конічну колбу, додавали воду з температурою 60 °С у кількості 50 % від маси соапстоку. Колбу встановлено на електричну плитку, у колбу розміщено мішалку. Під час перемішування до колби додавали розчин сірчаної кислоти з концентрацією 40 %. Кількість сірчаної кислоти регулювали таким чином, щоб на протязі всього процесу обробки підтримувався надлишок сірчаної кислоти

(контролювання проводили за індикатором метилоранжем або лакмусовим папером). По закінченні додавання розчину сірчаної кислоти масу перемішували за умов заданої температури на протязі заданого часу. Одержану масу відстоювали протягом 4–5 год. Одержаний верхній шар жирних кислот промивали гарячою водою до повного видалення сірчаної кислоти, що контролювали за метилоранжем. Відсутність сульфат-іонів перевіряли з використанням розчину хлориду кальцію з концентрацією 10 %.

4. 4. Методика визначення показників якості та складу жирних кислот

Число нейтралізації жирних кислот визначено наступним чином. Наважку жирних кислот близько 2,0 г розчиняють в (40–60) см³ етилового спирту. Після цього додають 0,5 см³ розчину фенолфталеїну та титрують 0,5 н. водним або спиртовим розчином гідроксиду калію до рожевого забарвлення, що не зникає протягом 30 с. Число нейтралізації (ЧН) розраховують за формулою:

$$\text{ЧН} = \frac{V \cdot 28,05 \cdot K}{P}, \quad (1)$$

де V – кількість см³ 0,5 н. розчину гідроксиду калію, що пішла на титрування; 28,05 – титр точно 0,5 н. розчину КОН, помножений на 1000; K – поправка до титру 0,5 н. розчину гідроксиду калію; P – наважка жирних кислот, г.

Органолептичні показники жирних кислот визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 4860:2007.

Масову частку вологи визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 4603:2006.

Масову частку загального жиру, глибину розщеплення, наявність мінеральних кислот визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ 4860:2007.

Склад одержаних жирних кислот та жирнокислотний склад соняшникової олії визначено за стандартною методикою згідно ДСТУ ISO 5508-2001 та ДСТУ ISO 5509-2002.

4. 5. Планування експериментальних досліджень та обробка результатів

Для планування наукових досліджень та опрацювання одержаних даних використано повний факторний експеримент другого порядку, розрахунки за яким виконано у середовищах Microsoft Office Excel 2003 (USA) та Stat Soft Statistica v6.0 (USA). Дослідження проводили при двократному повторенні.

5. Результати досліджень впливу умов переробки соапстоку на ефективність вилучення жирних кислот

5. 1. Визначення показників якості дослідного зразку соапстоку

Попередньо визначено показники якості дослідного зразку соапстоку, одержаного під час лужної нейтралізації соняшникової олії. Якісні показники соапстоку представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Якісні показники дослідного зразку соапстоку

Найменування показника	Характеристика
Органолептичні показники	
Колір	Коричневий
Консистенція за температури 20 °С	Мазеподібна
Запах	Специфічний, властивий соапстоку з соняшникової олії
Фізико-хімічні показники	
Масова частка вологи та летких речовин, %	15,4
Масова частка загального жиру, %	71,9
Масова частка жирних кислот, %	64,5
Масова частка нейтрального жиру, %	7,4

Отже, дослідний зразок соапстоку має високе значення масової частки загального жиру та за показниками якості відповідає ДСТУ 5033 (CAS 68952-95-4).

5. 2. Ідентифікація залежності виходу та числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки соапстоку

Встановлено вплив умов обробки соапстоку сірчаною кислотою на ефективність одержання жирних кислот. У роботі використано водний розчин сірчаної кислоти з концентрацією 40 %. Для проведення досліджень та опрацювання результатів використано повний факторний експеримент: кількість факторів – 2, кількість дослідів – 9, кількість рівнів – 3 [17, 18].

Фактори та інтервали варіювання: x_1 – температура обробки соапстоку сірчаною кислотою: від 55 до 95 °С; x_2 – тривалість обробки соапстоку сірчаною кислотою: від 40 до 120 хв. Функціями відгуку були вихід (% від наявного вмісту жирних кислот у соапстоці) та число нейтралізації жирних кислот. У табл. 2 наведено матрицю планування експерименту із фактичними значеннями факторів, а також експериментально встановлені значення функцій відгуку.

В результаті обробки експериментальних даних у середовищі пакета Stat Soft Statistica v6.0 (USA) одержано математичні моделі, що відображають залежності функцій відгуку від умов обробки соапстоку. Функції відгуку позначено наступним чином: y_1 – вихід жирних кислот, %; y_2 – число нейтралізації жирних кислот, мг КОН/г.

В нормованому вигляді регресійна залежність виходу жирних кислот від умов обробки соапстоку має вигляд:

$$y_1 = 65,49 + 10,98 \cdot x_1 + 5,02 \cdot x_1^2 + 10,35 \cdot x_2 + 5,02 \cdot x_2^2. \quad (2)$$

У реальних перемінних:

$$y_1 = 94,21 - 1,33 \cdot x_1 + 0,01 \cdot x_1^2 - 0,24 \cdot x_2 + 0,003 \cdot x_2^2. \quad (3)$$

В нормованому вигляді регресійна залежність числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки соапстоку має вигляд:

$$y_1 = 150,09 + 30,28 \cdot x_1 - 2,28 \cdot x_1^2 + 14,87 \cdot x_2 - 0,03 \cdot x_2^2. \quad (4)$$

У реальних перемінних:

$$y_1 = -25,45 + 2,37 \cdot x_1 - 0,006 \cdot x_1^2 + 0,38 \cdot x_2 - 0,00002 \cdot x_2^2. \quad (5)$$

Встановлено відсутність утрати узгодженості (рівень значущості коефіцієнтів регресійних залежностей $p > 0,05$). Значення коефіцієнтів детермінації для виходу та числа нейтралізації жирних кислот склали 0,86866 та 0,96439 відповідно (значення близькі до одиниці). Таким чином, отримані моделі адекватно описують функції відгуку.

В залежностях (2)–(5): x_1 – температура обробки соапстоку, °С; x_2 – тривалість обробки соапстоку, хв. В рівняннях в нормованому вигляді значення x_1 , x_2 підставляють у закодованому вигляді (наприклад, мінімальне значення параметру позначається -1, а максимальне +1). У рівняннях (3)–(5) з реальними перемінними для розрахунків підставляють значення x_1 , x_2 у фактичних розмірностях.

Таблиця 2

Матриця планування експерименту та експериментальні значення функцій відгуку

№ дослідів	Температура обробки соапстоку, °С	Тривалість обробки соапстоку, хв.	Вихід жирних кислот, %	Число нейтралізації жирних кислот, мг КОН/г
1	55	40	48,1	99,5
2	55	80	56,2	125,0
3	55	120	84,3	128,0
4	75	40	63,2	131,5
5	75	80	65,1	145,7
6	75	120	78,2	173,0
7	95	40	79,2	180,0
8	95	80	85,2	185,0
9	95	120	90,1	189,2

У табл. 3 показано розрахункові значення функцій відгуку – виходу та числа нейтралізації жирних кислот, розраховані за рівняннями (3) та (5) відповідно. Позначення дослідів 1–9 відповідають матриці планування (табл. 2).

На рис. 1, 2 показано проекцію поверхні відгуку та поверхню відгуку, що являє собою залежність виходу жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку.

Таблиця 3

Розрахункові значення виходу та числа нейтралізації жирних кислот

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вихід жирних кислот, %	50,2	59,5	78,9	60,2	65,5	80,9	76,2	81,5	93,9
Число нейтралізації жирних кислот, мг КОН/г	102,6	117,5	132,4	135,2	150,1	164,9	173,2	178,1	192,9

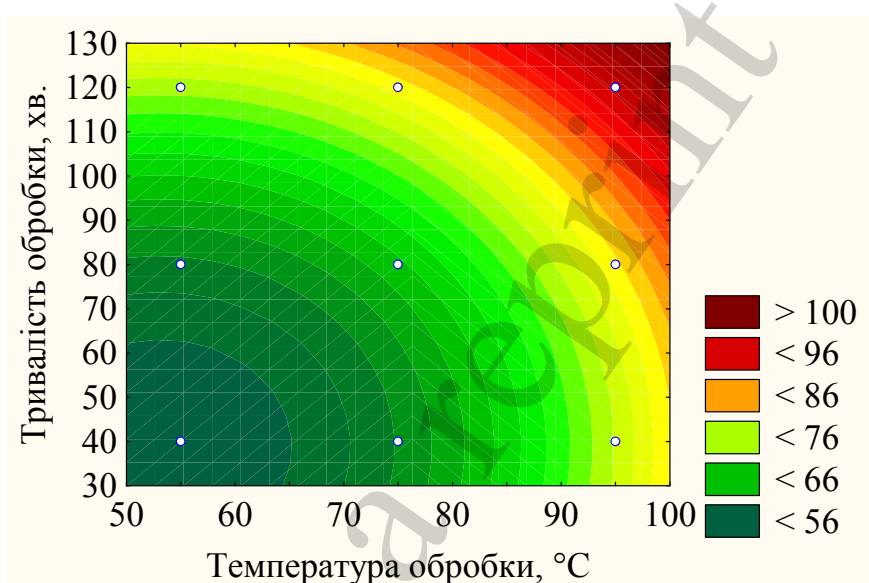


Рис. 1. Залежність виходу жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку сірчаною кислотою (проекція поверхні відгуку)

Аналізуванням рівняння (3) та рис. 1, 2 виявлено, що температура обробки соапстоку має більш суттєвий вплив на вихід жирних кислот, ніж тривалість. Таким чином, є доцільною обробка соапстоку за температури (90–95) °С. Тривалість обробки може бути використана 40 хв., оскільки за обраних температурних умов тривалість до 90 хв. практично не впливає на вихід жирних кислот. Подальше несуттєве збільшення функції відгуку відбувається лише з одночасним збільшенням тривалості та температури обробки. За умов тривалості 40 хв. та температури 90 °С вихід жирних кислот склав 79,0 %.

На рис. 3, 4 показано проекцію поверхні відгуку та поверхню відгуку, що являє собою залежність числа нейтралізації жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку сірчаною кислотою.

За рівнянням (5) та рис. 3, 4 встановлено, що температура обробки соапстоку також більш суттєво впливає на число нейтралізації жирних кислот, тобто їх якість, ніж тривалість процесу. Тому доцільно проводити процес

обробки за температури (90–95) °С. Тривалість має несуттєвий вплив на значення числа нейтралізації. Отже раціональними умовами можна вважати наступні: температура процесу (90–95) °С, тривалість 40 хв. За умов тривалості 40 хв. та температури 90 °С число нейтралізації жирних кислот склало 180 мг КОН/г.

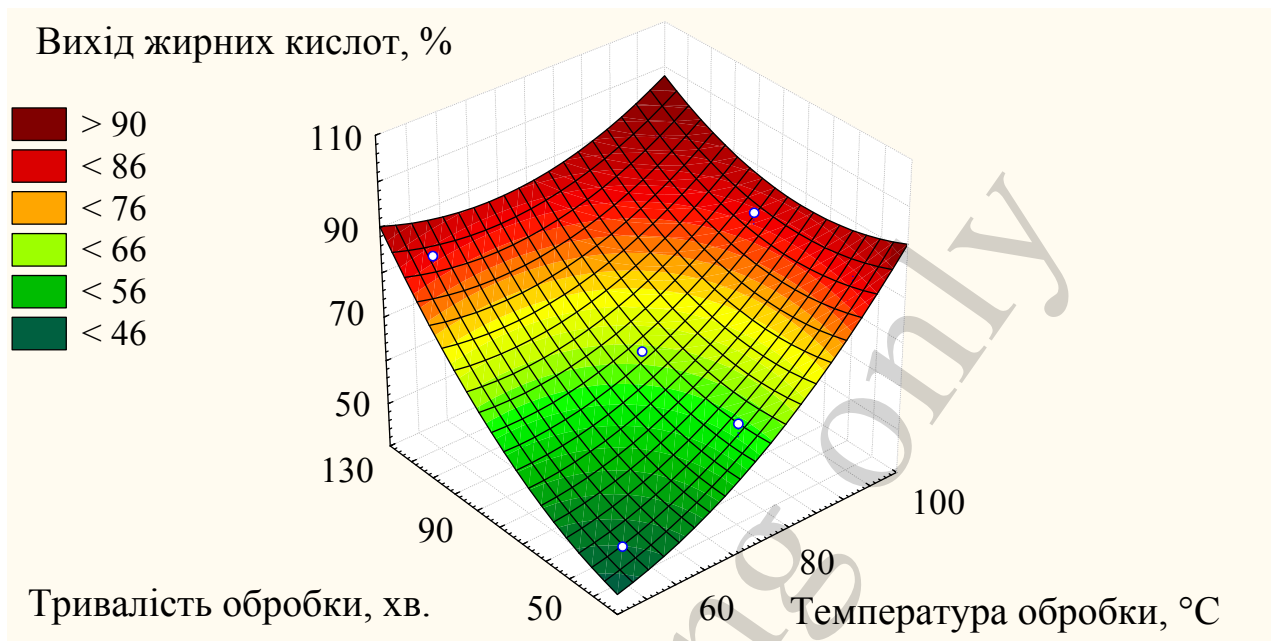


Рис. 2. Залежність виходу жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку сірчаною кислотою (поверхня відгуку)

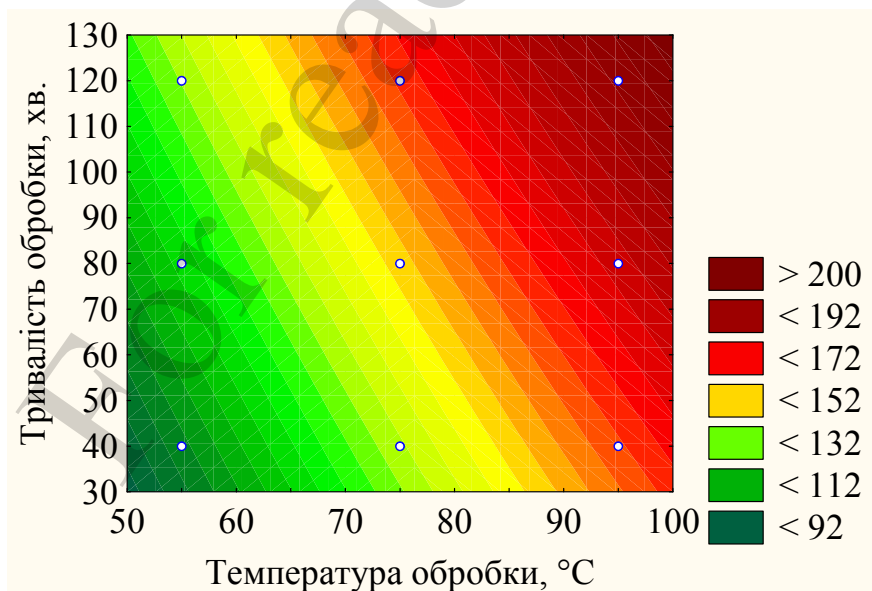


Рис. 3. Залежність числа нейтралізації жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку сірчаною кислотою (проекція поверхні відгуку)

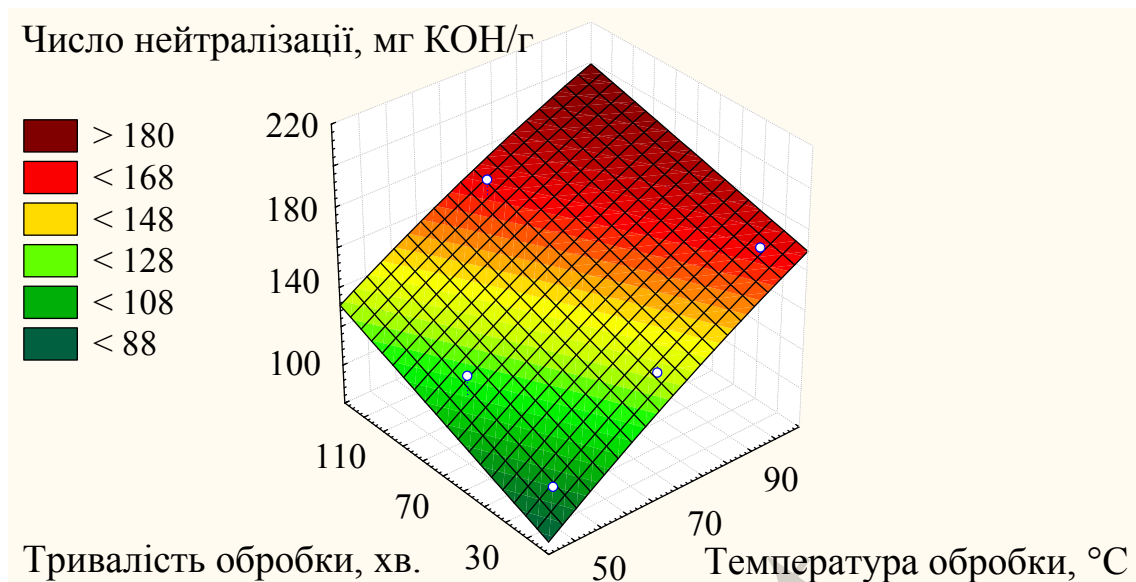


Рис. 4. Залежність числа нейтралізації жирних кислот від температури та тривалості обробки соапстоку сірчаною кислотою (поверхня відгуку)

5. 3. Дослідження показників якості та складу жирних кислот

Визначено якісні показники жирних кислот, одержаних за встановлених раціональних умов. Відповідні дані наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Якісні показники жирних кислот, одержаних за раціональних умов

Найменування показника	Характеристика
Колір за температури 20 °С	Коричневий
Запах	Специфічний для жирних кислот
Масова частка вологи та летких речовин, %	1,8
Масова частка загального жиру, %	97,0
Глибина розщеплення, % олеїнової кислоти	64,5
Наявність мінеральних кислот	Відсутні

Одержані жирні кислоти мають високу якість та відповідають характеристикам жирних кислот світлих олій та модифікованих жирів, одержаним без доомилування, першого гатунку за ДСТУ 4860 (CAS 61788-66-7).

З метою порівняльного аналізу визначено склад одержаних жирних кислот та дослідного зразку олії соняшникової. Відповідні дані показано в табл. 5.

Склад жирних кислот, одержаних з соапстоку після лужної нейтралізації соняшникової олії, має відмінності у порівнянні з жирнокислотним складом зразку соняшникової олії. За жирними кислотами, масові частки яких найбільші (стеаринова, олеїнова, лінолева, бегенова), спостерігається кореляція.

Таблиця 5

Склад одержаних жирних кислот та жирнокислотний склад олії соняшникової

№	Назва жирної кислоти	Масова частка жирної кислоти, %	
		Одержані жирні кислоти	Олія соняшникова
1	Пальмітинова C _{16:0}	0	1,7
2	Пальмітоолеїнова C _{16:1}	0,7	0,2
3	Стеаринова C _{18:0}	6,9	3,6
4	Олеїнова C _{18:1}	37,4	30,9
5	Лінолева C _{18:2}	51,2	62,3
6	Ліноленова C _{18:3}	0	0,1
7	Арахінова C _{20:0}	0,4	0,2
8	Гадолеїнова C _{20:1}	0,8	0,1
9	Бегенова C _{22:0}	1,2	0,7
10	Лігноцеринова C _{24:0}	0,4	0,2
11	Міристинова C _{14:0}	1,0	0
Всього		100,000	100,0

6. Обговорення результатів дослідження залежності впливу умов переробки соапстоку на ефективність одержання жирних кислот

Встановлено раціональні умови переробки соапстоку, одержаного після лужної нейтралізації соняшникової олії, з використанням сірчаної кислоти: температура процесу (90–95) °С, тривалість 40 хв. Експериментально визначені значення функцій відгуку за раціональних умов склали: вихід жирних - 79,0 %, число нейтралізації - 180,0 мг КОН/г. З використанням реальних значень факторів варіювання (температура та тривалість процесу) за рівняннями (3) та (5) є можливість прогнозувати з похибкою не більше 6 % як вихід, так і число нейтралізації, яке характеризує якість жирних кислот. Якісні показники отриманих жирних кислот відповідають характеристикам жирних кислот світлих олій та модифікованих жирів, одержаним без доомілювання, першого гатунку за ДСТУ 4860 (CAS 61788-66-7). Результати дослідження свідчать про високу якість виділених жирних кислот.

Від існуючих [7, 9, 14–16] наукових досліджень щодо вилучення жирних кислот з соапстоків методом дії кислотою ця робота відрізняється розгляданням найважливіших технологічних параметрів. Досліджено вплив умов обробки соапстоку не тільки на вихід жирних кислот, але і на їх якість, яку охарактеризовано за числом нейтралізації.

Число нейтралізації характеризує чистоту продукту та є константою для окремих жирних кислот. Ця величина використовується у технологічних розрахунках, під час визначення кількості реагентів, матеріалів для одержання продукції на основі жирних кислот. За числом нейтралізації контролюють ступінь перетворення жирних кислот у процесах подальшої їх переробки. Розроблені математичні моделі дають можливість прогнозувати число нейтралізації жирних кислот, що є необхідним під час розрахунків необхідної

кількості жирних кислот для подальшої переробки. Ці дані є суттєвими для підприємств олієжирової галузі та галузей промисловості, для яких жирні кислоти є сировиною.

Із зростанням температури обробки соапстоку сірчаною кислотою у дослідних межах від 55 до 95 °С за тривалості реагування 40 хв. вихід жирних кислот підвищується у 1,6 разів, за тривалості 80 хв. – у 1,5 рази (табл. 2). Цей показник характеризує інтенсивність розкладання мил соапстоку. Встановлено, що доцільною є обробка соапстоку за температури (90-95) °С, оскільки при цьому досягаються максимальні значення функцій відгуку (вихід жирних кислот – до 93,9 %, число нейтралізації – до 192,9 мг КОН/г), що підтверджують дані у табл. 2, 3 та на рис. 1–4.

Тривалість обробки наступним чином впливає на ефективність вилучення жирних кислот. При збільшенні тривалості обробки у дослідних межах від 40 до 120 хв. лише за температури 55 °С спостерігається суттєве збільшення виходу (у 1,75 разів). Але за цієї температури значення виходу є найнижчими у досліді (до 78,9 %). За умов підвищення температури до 95 °С (у межах досліду) подовження тривалості процесу практично не впливає на вихід (зростання цього показника не більше ніж у 1,2 рази). Відповідні дані показано у табл. 2. Отже, раціональною є тривалість процесу 40 хв. (мінімальна у межах досліду).

В роботі порівняно склад одержаних жирних кислот з жирнокислотним складом зразку олії соняшnikової (табл. 5). За жирними кислотами, масові частки яких найбільші (стеаринова, олеїнова, лінолева, бегенова), спостерігається кореляція. Так, одержані з соапстоку жирні кислоти містять олеїнової кислоти - 37,4 %, лінолевої – 51,2 %; жирні кислоти з олії соняшnikової містять олеїнової кислоти – 30,9 %, лінолевої – 62,3 %.

Під час впровадження результатів дослідження у виробництво необхідно використовувати розроблені раціональні умови (температура обробки соапстоку сірчаною кислотою (90-95) °С, тривалість 40 хв.). Зміна температури з 95 до 55 °С зменшує ефективність процесу, що виражається у зниженні виходу у 1,6 разів, числа нейтралізації – у 1,5 рази, що показано у табл. 2.

Одержані жирні кислоти обов'язково необхідно піддавати промиванню від залишків сірчаної кислоти та перевіряти на наявність сульфат-іонів за допомогою розчину хлориду кальцію концентрацією 10 %. Залишковий вміст сірчаної кислоти може спотворити результати визначення числа нейтралізації, складу та інших показників якості жирних кислот. Також наявність сірчаної кислоти може призвести до утворення небажаних продуктів реакції та неякісної продукції під час подальшого використання жирних кислот.

Недоліком дослідження можна вважати використання сірчаної кислоти, яка є небезпечною з точки зору техніки безпеки. Але наразі даний спосіб одержання жирних кислот з соапстоків є раціональним [7]. А, отже, наукові розробки в даній галузі є актуальними, оскільки сприяють розв'язанню проблеми утилізації соапстоків, які виробляються підприємствами олієжирової галузі. Важливими є дослідження, направлені на підвищення ефективності та рентабельності переробки соапстоків на жирні кислоти. Оскільки існує широкий спектр напрямків застосування цих сполук, в тому числі у

виробництві біодизельного пального.

Перспективними напрямками досліджень є встановлення впливу умов обробки соапстоку сірчаною кислотою на інші показники жирних кислот: число омилення, ефірне число. Ці дані будуть корисними для підприємств, які застосовують жирні кислоти у виробництві мила, ефірів тощо. Також представляє інтерес подальше використання жирних кислот, одержаних за різних умов, в процесах утворення біодизельного пального та дослідження його показників. Це дозволить встановлювати раціональні технологічні параметри у виробництві жирних кислот з соапстоків саме з метою одержання біодизелю.

7. Висновки

1. На підставі експериментальних досліджень визначено показники якості дослідного зразку соапстоку, одержаного в результаті лужної нейтралізації соняшникової олії. Соапсток має наступні показники: масова частка вологи – 15,4 %, масова частка загального жиру – 71,9 %, масова частка жирних кислот 64,5 %, масова частка нейтрального жиру – 7,4 %. Дослідний зразок соапстоку відповідає ДСТУ 5033 (CAS 68952-95-4).

2. Ідентифіковано залежність виходу та числа нейтралізації жирних кислот від умов обробки соапстоку сірчаною кислотою. Одержано відповідні математичні моделі. Визначено раціональні параметри обробки соапстоку: температура процесу (90-95) °С, тривалість 40 хв. Вихід жирних кислот за даних умов склав 79,0 %, число нейтралізації склало 180,0 мг КОН/г.

3. Досліджено показники якості та склад жирних кислот, одержаних за встановлених раціональних умов. Жирні кислоти мають наступні показники: масова частка вологи та летких речовин – 1,8 %, масова частка загального жиру – 97,0 %, глибина розщеплення – 64,5 % олеїнової кислоти, наявність мінеральних кислот – відсутні. Жирні кислоти відповідають жирним кислотам першого гатунку, одержаним без доомилення, згідно з ДСТУ 4860 (CAS 61788-66-7). Виконано порівняльний аналіз складу жирних кислот з соапстоку та жирнокислотного складу соняшникової олії. За жирними кислотами з найбільшими масовими частками спостерігається кореляція. Так, одержані з соапстоку жирні кислоти містять олеїнової кислоти - 37,4 %, лінолевої – 51,2 %; жирні кислоти з олії соняшникової містять олеїнової кислоти – 30,9 %, лінолевої – 62,3 %. Отримані математичні моделі дозволяють проводити процес переробки соапстоку з одержанням жирних кислот за раціональних умов. Дані щодо чисел нейтралізації дають змогу прогнозувати якість жирних кислот, одержаних за різними технологічними параметрами, а також використовувати ці дані у подальших процесах застосування жирних кислот. Переробка багатотоннажного відходу – соапстоку – сприятиме зниженню негативного впливу на навколишнє середовище підприємств олієжирової галузі.

Література

1. Sytnik, N., Kunitsia, E., Mazaeva, V., Chernukha, A., Kovalov, P., Grigorenko, N. et. al. (2020). Rational parameters of waxes obtaining from oil winterization waste. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (10 (108)), 29–35. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.219602>
2. Strizhenok, A., Ivanov, A. (2021). Monitoring of Air Pollution in the Area Affected by the Storage of Primary Oil Refining Waste. *Journal of Ecological Engineering*, 22 (1), 60–67. doi: <https://doi.org/10.12911/22998993/128873>
3. Sytnik, N., Kunitsa, E., Mazaeva, V., Chernukha, A., Bezuglov, O., Bogatov, O. et. al. (2020). Determination of the influence of natural antioxidant concentrations on the shelf life of sunflower oil. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (11 (106)), 55–62. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209000>
4. Kovari, K., Denise, J., Hollo, J. (2006). Seed crushing, oil refining and environmental problem. *Olaj. Szap.*, 45 (2), 45–52.
5. Teslenko, A., Chernukha, A., Bezuglov, O., Bogatov, O., Kunitsa, E., Kalyna, V. et. al. (2019). Construction of an algorithm for building regions of questionable decisions for devices containing gases in a linear multidimensional space of hazardous factors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (10 (101)), 42–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181668>
6. Khedkar, R., Singh, K. (2018). Food Industry Waste: A Panacea or Pollution Hazard? *Paradigms in Pollution Prevention*, 35–47. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-58415-7_3
7. Мольченко, С. М., Демидов, І. М., Ведь, В. Є. (2015). Одержання жирних кислот з соапстоку шляхом розкладання мила карбонатною кислотою. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*, 7 (1116), 76–82. URL: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/15991/1/vestnik_HPI_2015_7_Molchenko_Oderzhannia.pdf
8. Levterov, A. M., Levterov, A. A. (2018). Thermodynamic properties of fatty acid esters in some biodiesel fuels. *Functional Materials*, 25 (2), 308–312. doi: <https://doi.org/10.15407/fm25.02.308>
9. Wang, Y., Ke, L., Peng, Y., Yang, Q., Du, Z., Dai, L. et. al. (2020). Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. *Energy Conversion and Management*, 213, 112860. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112860>
10. Kondratenko, O. M., Vambol, S. O., Stokov, O. P., Avramenko, A. M. (2015). Mathematical model of the efficiency of diesel particulate matter filter. *Науковий Вісник Національного гірничого університету*, 6, 55–61. URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84959270723&origin=inward&txGid=a41878294c3ff8332ad19932a6bd41ff>
11. Tripathi, S., Subramanian, K. A. (2017). Experimental investigation of utilization of Soya soap stock based acid oil biodiesel in an automotive compression ignition engine. *Applied Energy*, 198, 332–346. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.057>
12. Chervakov, V. O., Filinskaja, T. G., Kapiton, V. O. (2009). The methods

of transesterification feedstock containing of fat by alcoholysis. *Problems of Chemistry and Chemical Technologies*, 4, 72–79.

13. Sánchez Faba, E. M., Ferrero, G. O., Dias, J. M., Eimer, G. A. (2019). Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis. *Catalysts*, 9 (8), 690. doi: <https://doi.org/10.3390/catal9080690>

14. Ostafin, M. M., Lenik, E., Bulski, K., Kielbasa, P., Drozd, T., Trzyniec, K., Tarniowy, A. (2018). Recovering of the long-chain fatty acids from soapstock. *Przemysl chemiczny*, 97 (3), 387–392. doi: <https://doi.org/10.15199/62.2018.3.9>

15. Абдикамалова, А. Б., Шарипова, А. Ш., Артикова, Г. Н., Сейтназарова, О. М., Исмайлов, Б. М. (2016). Способы выделения жирных кислот из соапстоков. *Современные инновации*, 6 (8), 12–14. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-vydeleniya-zhirnyh-kislot-iz-soapstokov>

16. Демидов, І. М., Ситнік, Н. С., Мазаєва, В. С. (2014). Соняшник і проблема альтернативного палива в Україні. *Науково-технічний бюлетень Інституту олійних культур НААН*, 21, 137–146.

17. Pospelov, B., Meleshchenko, R., Asotskyi, V., Petukhova, O., Gornostal, S., Harbuz, S. (2019). Development of a self-adjusting method for calculating recurrent diagrams in a space with a scalar product. *EUREKA: Physics and Engineering*, 5, 10–18. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2019.00981>

18. Chernukha, A., Teslenko, A., Kovalov, P., Bezuglov, O. (2020). Mathematical Modeling of Fire-Proof Efficiency of Coatings Based on Silicate Composition. *Materials Science Forum*, 1006, 70–75. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1006.70>