

РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

О.М. Горелова, Н.И. Кравченко

В работе представлены исследования по получению мыла хозяйственного на основе жиросодержащего отхода производства растительных масел – соапстока. Образцы хозяйственного мыла были получены методом щелочного гидролиза соапстока. Для экспериментального мыла проводилось определение содержания жирных кислот, свободной едкой щелочи, углекислого натрия, пенообразующей способности.

Ключевые слова: производство растительных масел, соапсток, использование отходов, мыло хозяйственное.

Действующие и вновь вводимые законодательные акты РФ в области обращения с отходами требуют от природопользователей не только обезвреживать и надежно захоранивать промышленные отходы, но и все в большей степени их использовать.

Отходы являются как основными загрязнителями окружающей среды, так и носителями полезных компонентов, поэтому проблемы охраны окружающей среды и рационального использования ресурсов можно решать путем переработки отходов, а также применения малоотходных технологий.

При производстве рафинированного растительного масла на стадии рафинации жиров образуются значительные объемы жидких отходов – соапстоков. Соапсток – это продукт взаимодействия свободных жирных кислот, глицеридов и других омыляемых примесей со щелочными растворами. Соапсток имеет сложный и непостоянный состав, зависящий от природы масла или жира и его свойств (кислотного числа, количества сопутствующих веществ и др.), а также метода рафинирования и точности осуществления технологического процесса. Соапсток содержит водный раствор мыл, масло, соединения фосфора, триглицериды, глицерин, красящие вещества, минеральные и механические примесей и др. [1].

На небольших производствах этот отход можно, например, сжигать для бытовых потребностей или вносить в качестве удобрения в почву. Но на крупных предприятиях объемы образования соапстока значительны

и вышеуказанные методы утилизации нереализуемы.

На сегодняшний день ОАО «АгроСиб-Раздолье» производит 182500 т/год растительного масла [2], в результате чего образуется 7367,58 т/год отходов из жиरोотделителей, содержащих растительные жировые продукты. Такие отходы, в частности соапсток, в настоящее время передается на обезвреживание сторонней организации и не используется в качестве вторичного сырья.

Для данного производства является актуальным поиск новых экологически безопасных и экономически выгодных технологий утилизации соапстока.

Производство растительных масел из природного сырья состоит из следующих технологических процессов:

- подготовка к хранению и хранение масличных семян (извлечение примесей из семян, кондиционирование семян по влажности);
- подготовка семян к извлечению масла;
- извлечение масла: методом механического отжима (прессовый способ) либо методом экстракции органическими растворителями;
- рафинация полученного масла;
- розлив масла;
- упаковка и маркировка [3].

Прессовым способом невозможно добиться полного обезжиривания сырьевого материала (извлекается примерно от 10 % до 15 % общего содержания жира), поскольку верхний слой жмыха включает в себе тонкие слои масла, которые удерживаются большими поверхностными силами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Силы, удерживающие масло в поверхностных слоях, во много раз превышают давления, развиваемые современными прессами. Единственным способом, позволяющим обеспечить практически полное извлечение масла, является экстракционный способ, при котором силы, переводящие масло в раствор, превосходят силы, удерживающие масло в экстрагируемом материале.

В России в качестве растворителей для извлечения масла из растительного сырья применяют экстракционный бензин марки А (ТУ 38.101303-72) и нефрас (ОСТ 38.01199-80) с температурой кипения в пределах от 63 °С до 75 °С.

После экстракции получают смесь растворителя и масла – мисцеллу. Отделение экстрагента производится путем его отгонки. На качество масла при этом будут влиять не только технологические параметры этого процесса – температура, продолжительность отгонки, но и состояние содержащихся в мисцелле примесей, как механического характера, так и различных групп липидов, извлекаемых в ходе экстракции вместе с маслом из масличного сырья.

При тепловых воздействиях на мисцеллу в ходе дистилляции происходят процессы термического окисления и распада триацилглицеролов, фосфолипидов, жирорастворимых витаминов и провитаминов. Присутствие этих веществ снижает качество масла и затрудняет ведение технологических процессов при последующей переработке масла. Поэтому примеси и сопутствующие группы липидов из мисцеллы необходимо удалять до дистилляции. Если механические примеси относительно просто удаляются из мисцеллы при фильтрации или других способах очистки, то удаление структурных липидов – каротиноидов, стеролов, токоферолов, фосфо- и гликолипидов, свободных жирных кислот требует применения физико-химических и химических методов – обработки растворенного в экстрагенте масла щелочью – рафинации в мисцелле.

Рафинация (нейтрализация) масла в мисцелле идет при содержании жиров в растворителе от 35 % до 45 % (масс.). Мисцеллу, выходящую из экстрактора с более низкой концентрацией масел предварительно упаривают в дистилляторе первой ступени или добавляют в мисцеллу масло предварительного прессования, полученное из этих же семян. Температура мисцеллы при поступлении на рафинацию должна быть от 20 °С до 22 °С.

Мисцелла оптимальной концентрации и температуры поступает в струйный смеситель, где смешивается с раствором щелочи.

Полученную смесь мисцеллы, хлопьев мыла, образовавшихся при взаимодействии щелочи и свободных жирных кислот, находившихся в масле, фосфолипидов, красящих и других веществ, подогревают до 70 °С и обрабатывают для лучшего разделения обессоленной водой при температуре от 90 °С до 95 °С в отстойниках непрерывного действия. Очищенная мисцелла поступает в дистилляторы второй ступени на отделение масла от растворителя.

Отгонку растворителя из осадка (соапстока), отделенного от мисцеллы в отстойниках, ведут в колонных аппаратах под вакуумом. Нагретый до температуры 110 °С соапсток с растворителем подается в форсунки и с большой скоростью выбрасывается в паровое пространство аппарата, где интенсивно испаряется растворитель, а соапсток переходит в накопитель, а затем на склад.

Соапсток – это побочный продукт, получаемый при щелочной нейтрализации жиров и масел и не смешанный ни с какими другим побочными продуктами и отходами. Он предназначается для промышленной переработки с целью получения жирных кислот, мыла и других продуктов. Его качество регламентируется техническими условиями «Соапсток ТУ 10-04-02-80-91».

С экологической и экономической точек зрения существует рациональный способ использования этого вида отхода – производство мыла хозяйственного.

Мыло – старейшее моющее средство. В России с 1670 года известно жидкое калиевое («зеленое») мыло, для производства которого применяли поташ. С 1800 года началось кустарное производство «крепкого и желтого» натриевого мыла путем обработки жидкого мыла поваренной солью при кипячении. Первый промышленный способ производства мыла с применением кальцинированной соды известен с конца 18 века.

Сырье для производства мыла – растительные масла в натуральном и гидрогенизированном виде (подсолнечное, конопляное, льняное, хлопковое, кедровое, кунжутное, маковое, миндальное, оливковое, кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, касторовое), жиры животные (говяжий, бараний, свиной, костяной, китовый, моржовый, тюлений, дельфиный, тресковый), синтетические жирные кислоты, мылонафт, саломас, канифоль, отходы от рафинирования жиров и масел, а также нейтральные жиры и жирные кислоты, полученные безреагентным методом по реакции гидролиза (расщепления) натуральных жиров.

По способу получения мыла делят на клеевые, ядровые и пилированные. По целевому назначению они подразделяются на хозяйственные, туалетные, технические, специальные, медицинские. По товарной форме – на твердые, жидкие и пастообразные.

На сегодняшний день существует множество способов получения мыла.

Процесс получения мыл (мыловарение) состоит из следующих процессов: варка мыла и придание ему товарного вида (охлаждение, формование, штамповка, упаковка).

При варке мыла путем щелочного гидролиза исходные жиры омыляют водным раствором NaOH при кипячении с последующей нейтрализацией продукта омыления (жирные кислоты) раствором Na_2CO_3 также при кипячении и интенсивном перемешивании; при этом нейтрализуется до 70 % жирных кислот. Оставшиеся жирные кислоты и нейтральные жиры обрабатывают раствором щелочи. На этой стадии образуется концентрированный раствор (мыльный клей), в котором поддерживается некоторый избыток щелочи (примерно 0,2 %) для подавления гидролиза. Клеевые мыла получают путем охлаждения концентрированных водных растворов мыла без нарушения однородности раствора. Они содержат от 30 % до 50 % основного вещества. Массу охлаждают, высушивают и нарезают на куски.

При необходимости получения мыла более высокого качества, мыльный клей подвергают высаливанию – обработке насыщенным водным раствором хлорида натрия. При этом примеси мыла переходят в раствор соли, образуя «подмыльный щёлок». Очищенное мыло называют «ядровым» или «мыльным ядром». Хозяйственное мыло, как правило, получают охлаждением мыльного клея с последующими охлаждением, резкой и штамповкой кусков.

Твердые хозяйственные мыла в зависимости от сорта содержат от 40 % до 72 % основного вещества (жирных кислот), от 0,1 % до 0,2 % свободной щелочи, от 1 % до 2 % свободных карбонатов Na или K и от 0,5 % до 1,5 % нерастворимого в воде остатка [4].

Мыло хозяйственное – сорт мыла с содержанием жирных кислот не более 72 % и большим количеством щелочей, около (0,15–0,20) %. Вследствие чего имеет очень высокий водородный показатель – pH 11–12, обладает антибактериальными свойствами. В соответствии с ГОСТ 30266-95 хозяйственное мыло подразделяется на три категории в зависимости от содержания жирных кислот:

– I категория должна иметь не менее 70,5 % жирных кислот;

– II категория – 69,0 % жирных кислот;

– III категория – 64,0 % жирных кислот.

Целью наших исследований являлась оценка возможности получать мыло хозяйственное на основе соапстока, производимого ОАО «АгроСиб-Раздолье». Поскольку содержание жирных кислот в соапстоке нестабильно, мыло получали как в жидком, так и твердом состоянии.

На основании множества рецептов получения мыла, описанных в литературе [4, 5], нами была предложена следующая методика получения. Соапсток в количестве 100 г помещали в колбу и нагревали при помощи колбонагревателя до кипения. Маленькими порциями при непрерывном перемешивании добавляли раствор щелочи – гидроксида натрия (15 г, 20 г или 25 г NaOH в 30 мл воды). Продолжали варку в течении 1 часа, в результате чего получали мыльный клей.

В случае изготовления твердого мыла, после получения клеевого мыла, в колбу добавляли раствор хлорида натрия (33 г NaCl в 100 мл воды) и продолжали варку. Далее раствор переливали в делительную воронку. После отстаивания ядровое мыло отделяли от подмыльного щелока. Ядровое мыло разливали в формы и сушили. Для образцов мыла из соапстока высаливание производилось однократно и двукратно.

Определение качества мыла хозяйственного производилось по некоторым критериям, приведенным в ГОСТ 790-89 [6].

В наших исследованиях для полученных образцов мыла определялось содержание свободных жирных кислот, массовая доля свободной едкой щелочи и массовая доля свободной углекислой соды. Два последних показателя нормируются ГОСТ 30266-95 [7], что позволяло нам устанавливать количество NaOH, которое необходимо добавлять при варке мыла.

Результаты испытания образцов мыла по содержанию жирных кислот, свободной едкой щелочи и свободной углекислой соды представлены в таблице 1.

Качественное мыло хозяйственное должно содержать свободную едкую щелочь не более 0,15 % к номинальной массе куса для групп I и II, 0,20 % – для группы III. Содержание свободной углекислой соды для мыла всех трех групп не должно превышать 1,0 % к номинальной массе куса. Как видно из таблицы, нормам качества соответствуют образцы, полученные при варке с добавкой гидроксида натрия не более 20 % при двукратном высаливании и 15 % – при однократном.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Таблица 1 – Результаты исследования показателей качества полученных образцов мыла

Количество добавленного при варке NaOH, % от массы soapstocka	Свободная углекислая сода, %		Свободная едкая щелочь, %	
	однократное высаливание	двукратное высаливание	однократное высаливание	двукратное высаливание
10	0,35	0,08	0,00	0,00
15	0,41	0,14	0,10	0,05
20	1,08	0,27	0,68	0,20
25	1,87	0,45	0,98	0,41
30	2,45	0,89	1,12	0,58

Содержание жирных кислот в образцах не превышало 56 % к номинальной массе куска мыла и не зависело от количества добавляемой щелочи, а определялось содержанием жирных кислот в исходном soapstocke. Предоставленный для исследований soapstock содержал меньше жирных кислот, чем это требуется для получения мыла хозяйственного. Данный отход был сильно обводнен. Поэтому для получения мыла из такого soapstocka, необходимо его обезвоживать.

Для экспериментальных образцов по методике, изложенной в ГОСТ-790 определялась пенообразующая способность мыла. Результаты представлены в виде зависимостей на рисунках 1, 2.

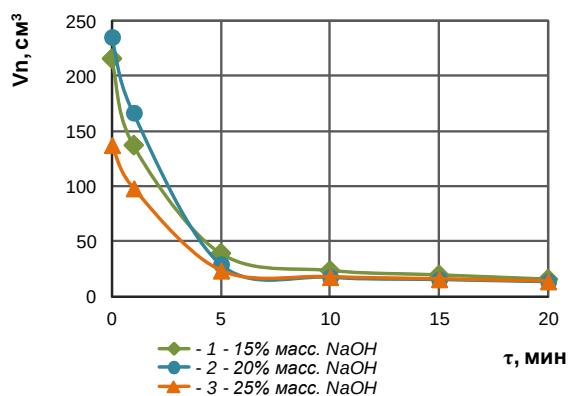


Рисунок 1 – Зависимость объема пены (V_n) от времени отстаивания (τ) для мыла с разной добавкой щелочи

Согласно требованиям ГОСТ 30266-95, первоначальный объем пены должен быть не менее 300 см³. Таким образом, по критерию «пенообразование» ни один образец не выдержал испытание. Наиболее близок образец, полученный при добавке щелочи 20 % и однократном высаливании. Зависимость на рисунке 2 показала, что дополнительная очистка высаливанием снижает пенообразующую способность мыла.

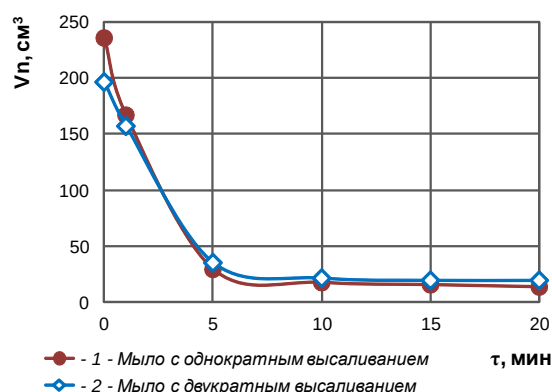


Рисунок 2 – Зависимость объема пены (V_n) от времени отстаивания (τ) для мыла с разной степенью очистки от примесей

В работе также оценивались органолептические свойства мыла из soapstocka. Согласно требованиям ГОСТ 30266-95, мыло должно иметь желтый или слегка коричневатый цвет, быть твердым и однородным по консистенции, иметь специфический мыльный запах. Все образцы имели серый цвет. Мыло, прошедшее однократную очистку раствором хлорида натрия было липким и при хранении приобретало запах разлагающейся органики. После двукратного высаливания мыло получалось твердым и имело специфический мыльный запах.

Проведенные исследования показали, что на основе soapstocka можно получить мыло, но оно не соответствует требованиям стандарта качества по органолептическим показателям, пенообразующей способности и содержанию основных компонентов – жирных кислот.

Полученные нами образцы, тем не менее, обладают мощными способностями и могут быть использованы как мыло техническое.

Для получения мыла более высокого качества необходимо обезвоживание soapstocka, также возможна добавка жирных кислот.

Количество ступеней очистки высаливанием увеличивает объемы образования подмыльного щелока – жидкого, высокоминерала-

лизованного отхода, для которого также требуется утилизация.

Тем не менее, исследования по использованию или переработке soapстока целесообразны, поскольку направлены на ресурсосбережение и экологизацию производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селиванов, С. Е. Утилизация отходов soapстоков / С. Е. Селиванов, М. И. Кулик. – М. : Дрофа, 2008. – 239 с.

2. ОАО «АгроСиб-Раздолье». [Электрон. ресурс]. URL : <http://ugsibiri.com/> (дата обращения: 10.04.2015).

3. Щербаков, В. Г. Технология получения растительных масел / В. Г. Щербаков. – Л. : Химия, 1982. – 168 с.

4. Товбин, И. М. Производство мыла: учебное пособие / И. М. Товбин, М. И. Залиопо, Д. М. Журавлев. – М. : «Пищевая промышленность», 1965. – 391 с.

5. Купчинский, П. Д. Производство хозяйственного мыла с полезными добавками. Масложирова промышленность / П. Д. Купчинский, М. В. Зотова, С. Ф. Кипоренко. – М. : Атомиздат, 1965. – 216 с.

6. ГОСТ 790-89 Испытание мыла хозяйственного и туалетного.

7. ГОСТ 30266-95 Хозяйственное мыло твердое. Общие технические условия.

Горелова Ольга Михайловна – к.т.н., доцент кафедры ХТИЭ ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, тел. 3852-245519, e-mail: htie@mail.ru.

Кравченко Наталья Ивановна, – инженер кафедры ХТИЭ ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, тел. 3852-245519, e-mail: htie@mail.ru.