

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ СОАПСТОКА – ТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА ЖИРОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Кандидаты хим. наук ШНЫП И. А., СЛЕПНЕВА Л. М.,
КРАЕЦКАЯ О. Ф., ЗЫК Н. В., ЛУКЬЯНОВА Р. С.*

Белорусский национальный технический университет

Соапсток – отход, образующийся в результате щелочного рафинирования растительных масел и жиров в жироперерабатывающей промышленности; относится к категории возвратных отходов. Состав соапстока сильно зависит от природы рафинируемого жира, содержащихся в нем примесей, методов нейтрализации и концентрации раствора щелочи.

Основными компонентами соапстока являются жиры и жирные кислоты, в частности образующиеся в результате омыления жиров свободные жирные кислоты и их натриевые соли, фосфолипиды, нейтральный жир, неомыляемые и воскоподобные вещества, красящие вещества (каротин, каротиноиды, хлорофилл и др.). В зависимости от жирнокислотного состава сырья, а также применяемой в технологической схеме рафинирования сырья концентрации раствора щелочи изменяются состав и свойства соапстока, его структура и вязкость. Так, подсолнечный соапсток характеризуется следующими показателями, определенными в соответствии с [1], массовые доли, %: общий жир – 46, в том числе натриевые соли жирных кислот – 15; нейтральный жир – 31; влага – 42; фосфолипиды – 2; мыла – 7; неомыляемые и воскоподобные вещества – 3.

Известно также, что состав соапстока в значительной степени зависит от используемой в технологическом процессе рафинирования жиров концентрации щелочи. В зависимости от жирнокислотного состава соапстока, а также концентрации раствора щелочи изменяются свойства соапстока, в частности его структура и вязкость: чем выше содержание в соапстоках связанных жирных кислот и глицеридов, тем выше вязкость. Например, соапсток, получаемый при нейтрализации масла концентрированными растворами щелочей (130–200 г/л), содержит до 40 % омыленного и нейтрального

жира, обладает высокой вязкостью и малоподвижен, а соапсток, полученный при нейтрализации масел слабыми растворами щелочи (30–60 г/л), содержит до 10 % мыла и жира, легкоподвижен и транспортабелен. С практической точки зрения, важными компонентами соапстока являются жиры и высшие жирные кислоты (ВЖК), которые широко используются в перерабатывающем производстве. Основное количество этих компонентов идет на производство мыл различного назначения, поверхностно-активных веществ (ПАВ), синтетических высших жирных спиртов (ВЖС). Применяются они в горнорудной промышленности, металлообработке и строительстве. Так, остатки от разгонки жирных кислот на фракции (кубовые остатки), содержащие ВЖК с C_{20} и выше, используются часто в качестве гидрофобизирующих веществ для обработки строительных материалов. Например, обычный мел, обработанный кислотами фракции C_{17} – C_{20} , приобретает ряд ценных свойств: он не размокает под действием влаги, не поглощает пары воды из воздуха и обладает отличными теплоизоляционными свойствами.

ВЖК и нерастворимые мыла (кальциевые, цинковые и алюминиевые) значительно понижают капиллярный подсос влаги, повышают водонепроницаемость строительных изделий и деталей. Гидрофильные группы ($-COOH$ и $-COONa$) этих веществ, взаимодействуя с карбонатами или оксидами кальция или магния, которые содержатся в строительных материалах, образуют на их поверхности тонкие слои нерастворимых в воде кальциевых и магниевых солей, обладающих гидрофобными свойствами. Эти вещества препятствуют проникновению влаги к частицам строительного материала.

Адсорбционные процессы и молекулярно-поверхностные явления, связанные с адсорбцией ПАВ, изменяют структуру пограничных

слоев битума и влияют на свойства битумо-минеральных смесей. Анионактивные ПАВ обеспечивают хорошую адгезию тогда, когда образуются труднорастворимые мыла. Установлено, что карбоксильные соединения закрепляются на поверхности минералов как в молекулярной, так и в ионной формах. Поэтому существенное значение имеет предварительная активация минеральной поверхности. Введение ПАВ в асфальтобетонные смеси позволяет улучшить адгезию битума к минеральным составляющим [2], улучшить их технологические свойства. На современном этапе дорожного строительства остро стоит вопрос о промышленном производстве недорогих специально синтезируемых веществ на основе вторичных ресурсов.

ВЖК и их соли применяются при производстве синтетического каучука и резиновых изделий, линолеума, лакокрасочных изделий и т. п. В [3] выделенные жировые компоненты (11 % от общей массы) подсолнечного мыла (в основном ненасыщенных кислот, причем содержание линолевой кислоты в жировом компоненте составляло 60,5 %, олеиновой кислоты – 25,5 %) использовались для двухстадийного получения цинковых и кальциевых солей жирных кислот методом осаждения. Полученные соли были испытаны в рецептуре резиновой смеси на основе СК-3 АРК в сравнении со стандартными активаторами вулканизации – стеариновой кислотой и оксидом цинка.

Использование жиров и незаменимых высших кислот в качестве источников энергии имеет большое значение в кормлении сельскохозяйственных животных. Недостаток их приводит к задержке роста, расстройству воспроизводительной функции, снижению продуктивности и ухудшению качества продукции. В Польше профессором Рысем были проведены исследования по использованию в кормовых целях жирных кислот, выделенных из мыл растительных масел [4]. Энергетическая ценность 1 кг этих кислот соответствует 2,5 кормовой единицы (овсяные единицы). Их использование возможно в рационах бройлеров с целью уменьшения доли или замены импортной кукурузы более низкокалорийными зернофуражными культурами. При сравнении стандартного рациона бройлеров, содержащего более 50 % кукурузы, с рационом, в котором

энергию кукурузы заменили пшеничной, ячменной, овсяной и ржаной дертью и 3 % жирных кислот из мыл, обнаружено, что в контрольной группе (кукуруза) средний вес бройлеров через семь недель был 1147 г, в опытной (без жирных кислот) – 1032,5 г, а в опытной с жирными кислотами – 1165 г.

Экспериментальные исследования. Используемый в экспериментах мыл Минского маргаринового завода (ТУ РБ 190239501.034, срок действия до 10.02.2013) представлял собой гетерогенную систему с верхней однородной жидкой фазой и придонным осадком в виде неоднородных сгустков – нерастворимых в воде нейтральных жиров.

С целью предварительной оценки качества мыла нами проведен ряд исследований, включающих в себя фракционное разделение пробы мыла, количественное определение состава, стойкость эмульсии, концентрирование мыла, а также его газохроматографический анализ.

Фракционное разделение тщательно перемешанной пробы мыла производилось на центрифуге марки ЦЛК-1. В результате центрифугирования наблюдалось образование небольшого осадка минеральных примесей и еще трех различающихся по плотности слоев, которые можно квалифицировать как водный слой растворимых мыл, слой нерастворимых кислот и слой тяжелых жиров. Определялась также стойкость эмульсии исследуемого мыла. После приливания к 5 г испытуемой пробы 50 мл горячей дистиллированной воды до полного растворения образовалась однородная эмульсия всего раствора без наличия легкого жирового слоя на поверхности.

Количественное определение состава мыла показало, что массовая доля общего жира (смесь жирных кислот и нейтрального жира) составляла 26,5 % (по ТУ – 25 %).

Так как различные по происхождению мыла (из растительных масел, из саломасел или из животных жиров) содержат значительные количества воды (40–60 %), остро встает вопрос удаления воды из мыл, что увеличило бы содержание основных компонентов, используемых в дальнейшем для промышленной переработки.

Предлагаемые способы концентрирования мыл являются громоздкими, сложными по оборудованию и дорогостоящими [4, 5].

Нами проведено концентрирование мыла с помощью сухой поваренной соли NaCl. К нагретой до кипения пробе мыла (200 мл) добавляли 6 г сухой NaCl. Смесь перемешивали, кипятили в течение 10 мин. Сразу же внизу отделялся водный бесцветный слой (~90 мл). Верхний темно-коричневый слой являлся концентратом мыла. Из-за отделения воды концентрирование мыла увеличивалось примерно в два раза.

С целью идентификации веществ органической природы, входящих в состав жидкофазных отходов маргаринового производства, был проведен их газохроматографический анализ на квадрупольном хроматомасс-спектрометре фирмы Agilent Technologies (OC 6850/MCD 5973N)) (табл. 1).

ценных соединений, что дает возможность использования продуктов переработки мыла в качестве питательной добавки в пищевом рационе сельскохозяйственных животных [5].

Показатель кислотности образцов мыла Минского маргаринового завода находился в пределах pH 4–6. Эта область pH соответствует области pK_a большинства непредельных кислот (pK_a олеиновой кислоты, в частности равен 4,28), что служит свидетельством присутствия в мыле не только растворимых солей жирных кислот, но и их ионизированных форм.

Гетерогенность состава мыла, присутствие в его составе широкого спектра одновременно непредельных высших жирных кислот (ВЖК) и их натриевых солей позволяло проводить дальнейшую химическую обработку мыла по двум направлениям: как в направлении

гидролиза нейтральных жиров, так и в направлении непосредственной обработки содержащихся в его составе свободных жирных кислот растворами щелочей.

При реализации первого направления для выделения ВЖК был применен метод разложения мыла серной кислотой. Навески мыла растворяли в горячей воде, исходя из соотношения 1 г мыла – 10 мл горячей воды, при интенсивном перемешивании. Затем по каплям в присутствии метилоранжа добавляли 0,2 н раствор

серной кислоты до появления розового окрашивания ($pH < 7$). Полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 5–6 ч. Отделяли водный слой в делительной воронке. Выход концентрата мыла составлял около 50 %. Одна часть концентрата ВЖК исследуется в качестве гидрофобных добавок в строительные материалы. Другую часть обрабатывали насыщенным при комнатной температуре раствором NaOH с двукратным избытком щелочи. Процесс проводился при нагревании реакционной смеси на водяной бане при постоянном перемешивании. При этом образовывался 60%-й водный раствор натриевого мыла в виде вязкой темно-коричневой массы. С целью получения цинковых солей ВЖК раствор натриевого мыла обрабатывали раствором хлорида цинка при комнатной температуре. При этом наблюдалось образование серого густого осадка, хорошо отделяемого от водного слоя. Полученные цинковые мыла, так же как и концентрат ВЖК, ис-

Таблица 1

Химический состав жидкофазных отходов маргаринового производства

Номер пика	Время выхода, с	Площадь пика, %	Название вещества	Номер пика	Название вещества
6	12,422	1,97	2-Hexa-decene, 3,7,11,15-tetramethyl	30	Cis, Cis-Octadeca-9, 17-dienal;
7	12,509	1,95			Hexadecadienoic acid, methyl ester
14	13,850	1,34	Kaur-15-ene	31	Cis-Octadec-9-enal
16	14,176	3,53	Phyllocladene	35	Cis, Cis-Octadeca-9, 17-dienal
28	16,140	2,92	9,12-Octa-decadienoyl chloride	42	Clonasterol

В работе применялась микрокапиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Скорость газа-носителя (гелий в/о) – 1 мл/мин ($31,0 \text{ см}^3/\text{с}$), температура инжектора 250 °C, температура детектора 280 °C, температура термостата колонки в программируемом режиме: 75 °C/2 мин const/ – 15 °C/мин – 280 °C/10 мин const/. 2 мкл образца вводили в хроматографическую колонку (деление потока 1:30). Запись хроматограммы осуществлялась по суммарному ионизационному току в области значений m/z ионов 35–550 а. е. м. Интегрирование и исследование пиков в полученной хроматограмме, а также последующая идентификация масс-спектров осуществлялись автоматически, соответственно программе HP Chem Station.

Анализ хроматограмм образцов и масс-спектров веществ позволяет сделать вывод о том, что исследуемые отходы имеют в своем составе большое количество высших ненасы-

следуются на гидрофобность свойств в строительных материалах.

В экспериментах второго направления использовали верхнюю водную фазу. Поверхностно-активные вещества получали нейтрализацией свободных жирных кислот соапстока постепенным добавлением 20%-го избытка щелочных растворов гидроксида натрия NaOH , гидроксида калия KOH и карбоната натрия Na_2CO_3 . Реакции с гидроксидами натрия и калия проводили при комнатной температуре. Реакция жидкой фазы соапстока с карбонатом натрия протекала с выделением CO_2 . Температура окончания газовыделения 67°C . В ходе реакции наблюдалось постепенное загустевание водной реакционной массы, реакция протекала с экзотермическим тепловым эффектом. Время протекания реакции составляло около 0,5 ч. При нагревании горячей водой реакция протекала за 5–7 мин. При нейтрализации соапстока гидроксидом натрия образовывался плотный неоднородный ступок ПАВ, в то время как при использовании гидроксида калия осадок образовавшегося ПАВ был более однородным, консистенции жидкого меда.

Полученные из соапстока ПАВ были изучены на растворимость в воде и некоторых полярных растворителях. Калиевые и натриевые ПАВ хорошо растворимы в воде. Максимальная концентрация калиевого ПАВ в воде $s = 0,57 \text{ кг/дм}^3$. Определены температуры замерзания соапстока и полученных ПАВ в криоскопе, помещенном в охлаждающую смесь, при постоянном перемешивании. Температура замерзания жидкой фазы соапстока составляла $-9,9^\circ\text{C}$. Для определения температуры замерзания калиевого ПАВ был взят 30%-й раствор. Температура его замерзания составляла $-0,7^\circ\text{C}$.

Нами была изучена зависимость поверхностного натяжения водных растворов калиевого ПАВ от концентрации при температуре 293 K (рис. 1).

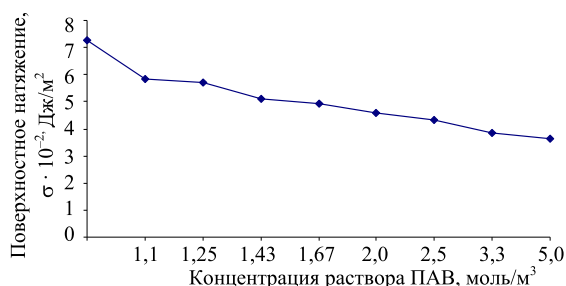


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов калиевого ПАВ от концентрации

Величина поверхностной активности, рассчитанная по графику зависимости поверхностного натяжения от концентрации, равна $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж}\cdot\text{м/моль}$.

ВЫВОДЫ

1. Предложен простой способ концентрирования соапстока с помощью поваренной соли. Из-за отделения водного слоя концентрация полезных веществ соапстока возрастает примерно в два раза.

2. Сернокислотная обработка соапстока позволяет выделить концентрат жиров и высших жирных кислот, которые могут быть использованы в качестве эффективной кормовой добавки при питании свиней и птиц.

3. Получение натриевых, калиевых и цинковых солей высших жирных кислот из соапстока позволяет из дешевого возобновляемого сырья производить растворимые и нерастворимые мыла высших жирных кислот, которые обладают поверхностно-активными и гидрофобными свойствами.

4. Газохроматографический анализ соапстока на квадрупольном хроматомасс-спектрометре показал наличие большого количества производных полиненасыщенных жирных кислот, что подтверждает возможность использования соапстока в качестве кормовых добавок, поверхностно-активных веществ, смазочных компонентов при бурении нефтяных скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян, Н. С. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 264 с.
2. Прокопец, В. С. Адгезионная присадка БАП-ДС-3 для дорожных битумов / В. С. Прокопец // Строительные материалы. – 2005. – № 10. – С. 15–18.
3. Получение цинковых солей жирных кислот из побочного продукта производства растительных масел // Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники: материалы междунар. конф., 15–18 сентября 2008 г. – М.: МСИНХ, 2008. – С. 104–105.
4. Гринь, Р. Г. Концентрирование соапстоков поваренной солью / Р. Г. Гринь // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 31–32.
5. Использование отходов масложировой промышленности в животноводстве // Сб. трудов ЦНИИТЭИпищепром. – М., 1982. – Вып. 1. – С. 27–31.

Поступила 03.08.2010