

РАФИНАЦИЯ НЕСТАНДАРТНЫХ РЫБЬИХ ЖИРОВ

Мл. научный сотрудник К. А. Мрочков и Л. Е. Комарова

Лаборатория жиров ВНИРО

Выпускаемый заводами технической продукции экстракционный рыбий жир часто имеет высокое кислотное число (свыше 30 мг КОН). Улучшить его качество можно двумя путями, а именно: 1) изменением существующего технологического процесса получения жира и 2) дополнительной обработкой полученного жира (не изменяя режима основного технологического процесса), т. е. его рафинацией.

Цель данной работы — установить метод рафинации рыбьего жира, т. е. найти оптимальные условия нейтрализации свободных жирных кислот нестандартного жира с доведением его до I, II и III сорта.

Работа выполнена под руководством заведующего лабораторией проф. Колчева В. В. в 1940 г.

В практике маслобойно-жировой промышленности для снижения свободной кислотности масла чаще всего употребляют водные растворы едкого натра, реже применяют растворы углекислого натрия или смесь их.

При этом происходит образование жирнокислых солей, щелочных и щелочно-земельных металлов (мыл), нерастворимых в нейтральном масле. Вместе с тем с меньшей скоростью идет еще реакция омыления.

Омыление нейтрального жира — явление очень нежелательное, и при проведении процесса рафинации необходимо стремиться, чтобы полностью нейтрализовались лишь свободные жирные кислоты при минимальном омылении нейтрального жира.

Образующиеся мыла обладают адсорбционной способностью и, осаждаясь, увлекают растворенные в жире вещества (липоиды, красящие вещества) и частично нейтральный жир; образующийся осадок называют соапстоком.

Жир после обработки щелочью содержит некоторое количество мыла. Применение в процессе нейтрализации электролитов, в частности поваренной соли, способствует лучшему отделению жира от мыла. Более полно мыла удаляются из жира путем дополнительной обработки последнего (промывка водой, тузлуком, центрифугирование и т. д.).

Количество щелочи, необходимое для нейтрализации (K), можно определить по формуле:

$$K = \frac{S \cdot A \cdot M \cdot a}{B \cdot C \cdot 10},$$

где: S — кислотное число жира в мг КОН;

A — молекулярный вес щелочи, взятой для нейтрализации;

M — вес жира, взятого для нейтрализации;

- a — коэффициент избытка щелочи;
 B — молекулярный вес едкого калия 56,1;
 C — процент содержания чистой щелочи в технической.

Теоретический выход жира после нейтрализации может быть подсчитан по формуле Равича (15):

$$N = 100 \frac{v - S}{v},$$

где: v — число омыления жира до нейтрализации;

S — кислотное число жира до нейтрализации.

Литературы по рафинации рыбьих жиров исключительно мало. Экстракционные рыбы жиры очень специфичны прежде всего тем, что имеют большую вязкость и высокие кислотные числа. Это должно сильно осложнить процесс нейтрализации (17).

Единственная работа по улучшению качества экстракционного рыбьего жира путем нейтрализации была проведена в 1937 г. сотрудниками Астраханского отделения ВНИРО (9).

Выбор нейтрализующего вещества

Взяв за основу метод щелочной нейтрализации, мы ограничились применением следующих веществ: NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH .

Каустическая сода была взята, как самое распространенное и испытанное при рафинации на различных жирах вещество.

Углекислый натрий интересен тем, что не омыляет нейтральный жир.

Нашатырный спирт не оказывает никакого химического влияния на масло.

Проверка нейтрализующих способностей этих веществ была проведена на трех образцах жира:

- | | |
|--|----|
| 1) жир из сала дельфина, полученный холодным способом и окисленный при температуре 40 — 50° с кислотным числом | 10 |
| 2) жир рыбий (экстракционный) с кислотным числом | 33 |
| 3) жир рыбий (экстракционный) с кислотным числом | 50 |

Условия нейтрализации во всех опытах были одинаковы; расчет количества задаваемой щелочи по формуле проведен на полную нейтрализацию свободных кислот жира с учетом 5% загрязненности щелочи. Раствор нейтрализующего вещества 2%-ной концентрации подавался каплями в течение 15 минут при температуре 70°, перемешивание — 1 час.

В опытах с жиром дельфина (см. табл. 1) электролит не применялся. В остальных опытах в качестве электролита в раствор щелочи добавлялась поваренная соль, взятая в количестве 10% к рассчитанному количеству нейтрализующего вещества. В опыте 10 раствор NaCl подавался после нейтрализующего вещества.

В опытах с 1 по 6 жир после отстаивания обрабатывали 10%-ным раствором NaCl в количестве 10% к весу жира. Соапсток обрабатывали раствором NaCl , при соотношении 1:4.

В опытах 7—9 жир и соапсток не подвергались обработке.

Результаты работы сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что: 1) максимальный выход жира с минимальным кислотным числом получен при использовании NaOH ; 2) минимальный выход жира получен при обработке его NH_4OH , при этом наблюдается образование стойких эмульсий, так как аммиачные мыла разлагаются при нагревании; 3) обработка Na_2CO_3 дает жир наиболее

Таблица 1

№ опыта	Наименование жира	Количество взятого жира (в г)	Нейтр. вещество	Выделено жира		Общий выход жира (в г)	Кислотное число жира	
				при отстаивании и промывании (в г)	из мыльного стока (в г)		до нейтрализации	после нейтрализации
1	Жир из сала дельфина	100	NaOH	21,4	70,0	91,4	10	5,0
2		100	Na ₂ CO ₃	76,0	9,3	85,3	10	5,6
3		100	NH ₄ OH	67,2	18,0	85,2	10	10,1
4	Жир рыбий (экстракционный) . .	100	NaOH	Не учтено	Не учтено	Не учтено	33	12,0
5		100	Na ₂ CO ₃	73,1	16,2*	89,3	33	14,6
6	То же	100	NH ₄ OH	48,3	12,3	60,6	33	11,0
7	"	50	NaOH	—	—	72,6	50	15,4
8	"	50	Na ₂ CO ₃	—	—	70,0	50	3,7
9	"	50	NH ₄ OH	—	—	нет	50	—
10	"	50	NH ₄ OH	—	—	нет	50	—

* Выделено при нагревании до температуры 70° без обработки раствором NaCl.

хорошего качества по внешнему виду (более светлый и прозрачный) при не высоком выходе жира; 4) потери нейтрального жира с мыльным при нейтрализации Na₂CO₃ меньше, чем при употреблении NaOH.

Аммиак (нашатырный спирт), как не давший положительных результатов, в дальнейших опытах не применялся. Вопрос о преимуществе NaOH или Na₂CO₃ на основании данных опытов нельзя было решить, так как не были установлены оптимальные условия нейтрализации для каждого из них, поэтому в дальнейшем пришлось вести работу с обоими веществами.

Предварительная очистка жира перед нейтрализацией — форрафинация (13, 16)

Для установления необходимости предварительной очистки жира перед нейтрализацией, экстракционный рыбий жир (с кислотным числом 52) обрабатывали кислотами H₂SO₄ и HCl, а также смесью NH₄Cl и HCl, т. е. веществами, хорошо очищающими от примесей и загрязнения растительные жиры. Работа проводилась при 20°, раствор подавался каплями при перемешивании.

Результаты форрафинации жира сведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, никакого осадка при обработке жира как смесью NH₄Cl и HCl, а также одной HCl не выпадает; жир не изменяется по внешнему виду.

При обработке серной кислотой происходит сульфирование и в осадок выпадают темные продукты изменения жира, а не загрязнения и примеси. Кислотное число при этом значительно возрастает, что осложняет дальнейший технологический процесс. Экстракционные рыбьи жиры содержали очень незначительное количество посторонних примесей (например, азота 0,14%) и форрафинации не требовали.

Таблица 2

№ опыта	Вещество, примененное для очистки жира	Концентрация (в %)	Количество	Выход жира (в %)	Осадок (в %)	Кислотное число жира после обработки
1	NH_4Cl и HCl	3 0,25	25 мл 25 мл	100	—	54,2
2	H_2SO_4	5	1% (к весу жира)	93	7,0	53,4
3	H_2SO_4	50	"	85	15,0	97,6
4	H_2SO_4	95	"	17,6	82,4	70,4
5	HCl	3	"	100	—	51,8
6	HCl	3	25% (к весу жира)	100	—	53,5

Испытание метода нейтрализации жира раствором натриевой щелочи

Для установления наиболее оптимальных условий нейтрализации свободных жирных кислот экстракционного рыбьего жира проводились работы в следующих направлениях: 1) определение наилучшей концентрации щелочи, 2) определение требуемого избытка ее, 3) установление температуры нейтрализации, 4) выбор отсаливающего вещества.

Контроль качества получаемого жира осуществлялся по выходу нейтрализованного жира и по величине его кислотного числа.

Вся работа проведена в три этапа: первая серия опытов носила предварительный характер, вторая серия — основная по установке режима и третья серия — проверка найденных оптимальных условий нейтрализации на специальной лабораторной установке.

Первая серия лабораторных опытов (предварительная) была проведена в следующих условиях: жир в количестве 100 г помещали в цилиндрические делительные воронки, подача раствора щелочи производилась через капельные воронки. Обогрев жира осуществлялся с помощью водяной бани. Жир при нагревании перемешивался.

Расчет количества необходимой щелочи производился на полную нейтрализацию свободных кислот жира по формуле, с учетом 5% загряжения NaOH . Из нестандартного жира с кислотным числом около 50 стремились получить жир высшего сорта по кислотному числу. Отделение жира от соапстока производилось отстаиванием.

В качестве электролита применялась поваренная соль в количестве 10% от раствора щелочи.

Результаты этой серии опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Концентр. NaOH (в %)	Избыток NaOH (в % к рассчитанному количеству)	Время отстаивания (в час)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
13	2	30	25	69,3	2,3
14	5	30	25	44	1,2
16	25	30	27	—	—
10	5	нет	24	Эмульсия	—
11	5	нет	24	17,9	2,6
12	5	нет	20	43,8	6,7

Во всех опытах, кроме 10 и 11, щелочь подавалась в течение 30 минут при температуре 80—85°; в опыте 10 температура щелочи 30°; в опыте 11 температура щелочи в пределах 30—60°.

На основании данных, полученных в опытах 13, 14 и 16, видно, что лучшие результаты по выходу жира получены при нейтрализации NaOH 2%-ной концентрации (теоретический выход 75%). Наибольшее же снижение кислотного числа в случае нейтрализации щелочью 5%-ной концентрации вероятно за счет небольшого эмульгирования жира.

Результаты опытов 10, 11 и 12 показывают, что максимальный выход жира получен при температуре нейтрализации 80—85°.

При более низких температурах происходит эмульгирование жира, причем тем больше, чем ниже температура. Кислотное число за счет высокой температуры несколько повышается.

Сравнивая результаты опытов 12 и 14, видно, что избыток щелочи в 30% дает снижение кислотного числа с 6,7 до 1,2 при одинаковом выходе жира.

Кроме того, нами исследовались условия подачи электролита (поваренная соль) при процессе нейтрализации. Количество NaCl составляло 10% по отношению к сухой навеске едкого натрия. Щелочь была взята с избытком в 30%. Продолжительность подачи раствора щелочи в этих опытах была 30 минут; температура при нейтрализации — 80°.

Результаты этой серии опытов сведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Способ подачи электролита	Продолжительность перемешивания при нейтрализации (в мин.)	Продолжительность отстаивания (в час.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
						до	после
						нейтрализации	
21	2	Вместе с раствором щелочи	Без перемешивания	25	69,3	50	32,3
22	2	После подачи щелочи	То же	43	29,3	50	14,6
23	2	То же	"	46	54,5	50	17,8
24	2	"	С перемешиванием 20 мин. после подачи NaOH	22	17,0	50	0,9
25	2	"	С перемешиванием 10 мин. после подачи NaOH	43	45,4	50	14,3
7	2	Вместе с раствором щелочи	С перемешиванием 30 мин.	51	91,6	50	15,4
87	1,5	То же	Без перемешивания	Центрифугиров.	79,8	52	33,2

Из табл. 4 видно, какое большое влияние на результат нейтрализации оказывает электролит NaCl, способ применения его и условия подачи. Так, при нейтрализации без перемешивания жира в момент подачи раствора (опыт 21) эмульсия образуется хотя и очень незначительная (отстаивание лишь 25 часов при выходе жира 69,3%), но зато щелочь плохо взаимодействует с жиром и кислотное число жира снижается лишь на одну треть своей первоначальной величины. В опыте 87 при добавлении щелочи в количестве, необходимом на нейтрализацию свободных кислот до 25 мг КОН получили жир с кислотным числом 32,2. Наоборот, при длительном перемешивании (опыт 24) жир сильно эмульгируется, выход его небольшой, хотя кислотное число снижается почти до теоретически расчетной величины. Следовательно, перемешивание жира в процессе нейтрализации обязательно, но во избежание образо-

вания эмульсии — не интенсивное. Что касается порядка подачи, то лучше всего подавать NaCl вместе с NaOH , причем соль следует брать в количестве 10% от водного раствора щелочи.

Как видно из первой серии опытов (табл. 3 и 4), способ нейтрализации рыбьего жира с помощью NaOH в тех условиях, как он проводился, не дал положительных результатов, так как ни в одном из опытов не было полной нейтрализации свободных жирных кислот при выходе жира 75% (теоретически, по формуле Равича). Кроме того, очень часто образовывались эмульсии и процесс отделения жира от соапстока путем простого отстаивания носил очень затяжной характер (от 20 до 50 часов). Выделенный жир содержал часто в довольно большом количестве примесь мыла. Из жира, имеющего высокое кислотное число, получить жир нейтральный (должного качества и количества) практически очень трудно.

Установление оптимальной концентрации едкого натрия

Опыты проводились в несколько иных условиях по сравнению с первыми опытами, а именно — процесс нейтрализации осуществлялся в сосудах с открытой поверхностью, отчего подача раствора щелочи была более равномерно распределена на всю поверхность жира. Прогрев жира в процессе нейтрализации был более равномерным, перемешивание же жира — менее интенсивным.

Расчет количества задаваемой щелочи был сделан для данной серии лишь на половинное снижение кислотного числа жира, мы стремились из нестандартного жира (кислотное число 52) получить жир III сорта.

В результате изменений, внесенных в режим процесса, мы достигли того, что жир не стал давать эмульсию с мылом, а почти сразу после подачи щелочи образовались три слоя: жир, соапсток и подмыльный щелок. После длительного отстаивания жир сливали и центрифугировали, после чего определяли его выход и кислотное число.

При подборе наиболее подходящей концентрации щелочи для нейтрализации жира были испытаны растворы NaOH в 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5 и 25%-ной концентрации. Избыток щелочи во всех опытах был равен 30%. Электролит NaCl был взят в количестве 10% от щелочи. Результаты этой серии опытов сведены в таблицах 5 и 6.

В процессе работы оказалось, что определение двух показателей — выхода жира и кислотного числа — не всегда бывает достаточно для установления оптимальной концентрации применяемой щелочи, ибо довольно часто жир с высоким выходом и малым кислотным числом после нейтрализации был весьма неудовлетворителен по внешнему виду (мутный и густой). Поэтому мы решили проводить в каждом опыте весовой учет как взятых компонентов, так и полученных (жир, соапсток, подмыльный щелок).

Сопоставляя табл. 5 и 6 видим следующее.

1. Нейтрализация свободных жирных кислот раствором NaOH 0,5%-ной концентрации дает сравнительно большой выход жира и хорошее снижение кислотного числа, но выход соапстока минимальный. Соапсток плохо отделяется от жира.

2. Нейтрализация жира раствором NaOH — 1%-ной концентрации дает несколько лучшие результаты, но все же соапсток отделяется трудно и жир получается вязкий, быстро застывающий. Высокий выход жира сопровождается низким выходом соапстока.

3. Наиболее удовлетворительные и устойчивые результаты получаются при нейтрализации жира раствором NaOH 1,5%-ной концентрации. Выход соапстока в этом случае более постоянный и наиболее

Таблица 5

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстояния (в час.)	Температура отстояния (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира (в мг КОН) после нейтрализации
		температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					
68	0,5	85—80	30	17,5	20—21	30	77,9	24,8
75	0,5	85—80	30	17,5	20—21	70	83,5	25,4
						Среднее	80,7	25,1
58	1	85—80	30	17,5	18—20	70	81,2	26,4
69	1	85—80	30	17,5	20—21	30	77,1	26,4
79	1	85—80	30	16,0	20—21	40	80,3	27,3
114	1	87—80	30	16,0	16—17	60	78,2	26,1
						Среднее	79,2	26,6
80	1,5	85—80	30	18,0	18—19	30	71,1	24,7
84	1,5	85—80	30	16,0	18—19	30	74,8	22,5
95	1,5	85—80	30	16,5	18—19	50	78,2	22,3
115	1,5	87—80	30	16,0	19—17	60	78,0	27,1
127	1,5	87—80	30	17,0	18—19	75	76,1	29,5
135	1,5	80—75	30	17,0	18—19	20	78,8	24,7
						Среднее	76,2	25,1
46	2	70—80	30	18,0	18—20	95	64,8	23,8
59	2	85—80	20	16,5	18—20	50	76,3	36,5
70	2	80—75	30	20,5	18—20	30	82,5	37,1
74	2	85—80	30	16,5	20—22	30	84,1	24,8
76	2	85—80	30	19,0	18—20	30	75,8	31,1
128	2	85—80	30	19,0	18—19	45	86,4	26,2
113	2	85—80	30	17,0	17—20	45	76,8	24,2
134	2	85—80	25	17,0	18—19	20	74,9	22,6
						Среднее	77,7	28,3
60	3	85—80	30	18,0	18—20	50	81,7	34,4
66	3	85—80	30	20,0	18—20	30	75,0	34,2
73	3	85—80	30	19,0	21	30	72,4	33,7
						Среднее	76,3	34,1
61	5	85—80	25	20,0	18—20	50	78,2	35,6
67	5	85	30	20,0	18—20	30	75,2	36,7
						Среднее	76,7	36,1
62	25	85—80	25	20,0	18—20	60	64,1	37,0

максимальный из всех опытов нейтрализации малыми концентрациями NaOH. Кислотное число жира после нейтрализации колебалось в пределах 22—29; выход жира от 71 до 79% (теоретический выход жира 86,9%).

4. Щелочь 2%-ной концентрации дает неустойчивые результаты как по кислотному числу (22,5—37), так и по выходу жира (64,8—86,4%).

Таблица 6

№ опыта	Концентрация NaOH	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери
		жир	раствор NaOH	сухой соли NaCl	всего	жир	мыло (соап-сток)	под-мыльный щелок	всего	
68	0,5	50	221,54	22	293,54	38,97	14,8	204,75	258,51	35,03
75	0,5	50	221,54	22	293,54	41,73	11,1	224,64	277,46	16,08
Средний выход соапстока							12,95			
							25,88			
58	1	50	133,58	13,2	196,78	40,59	14,0	139,8	194,36	2,42
69	1	50	133,58	13,2	196,78	38,54	16,9	110,68	166,12	30,66
79	1	50	136,89	13,54	200,43	40,13	14,6	143,64	198,33	2,1
114	1	50	128,71	12,73	191,44	39,11	18,9	122,33	180,34	11,1
Средний выход соапстока							16,1			
							30,38			
80	1,5	50	88,2	8,69	146,88	35,56	19,9	76,64	132,14	14,75
84	1,5	50	92,67	9,13	151,8	37,41	19,0	90,85	147,3	4,5
95	1,5	50	87,27	8,6	145,87	39,09	18,5	86,21	143,78	2,09
115	1,5	50	88,2	8,69	146,89	38,94	16,6	87,75	143,24	3,65
127	1,5	50	82,52	8,13	140,65	38,03	16,6	84,68	133,32	1,33
135	1,5	100	165,05	16,26	281,31	78,81	24,5	136,8	240,07	41,24
Средний выход соапстока							17,14			
							34,28			
46	2	50	64,36	6,29	120,65	32,4	20,25	46,4	99,05	21,6
59	2	50	64,36	6,29	120,65	38,13	14,90	63,8	116,83	3,82
70	2	50	64,36	6,29	120,65	41,24	13,50	58,0	112,74	7,91
74	2	50	64,36	6,29	120,65	42,06	13,40	56,84	112,3	8,35
76	2	50	66,02	6,45	122,47	37,88	15,63	63,8	117,37	5,1
128	2	50	60,36	5,92	116,28	43,2	13,50	58,0	114,7	1,58
113	2	50	62,36	6,11	118,47	38,39	18,58	57,75	114,72	3,75
134	2	100	118,07	11,58	229,65	74,89	31,27	93,6	199,76	29,89
Средний выход соапстока							15,68			
							31,36			
60	3	50	44,05	4,26	98,31	40,86	18,11	34,65	93,62	4,69
66	3	50	44,05	4,26	98,31	37,5	18,40	34,65	90,55	7,76
73	3	50	44,05	4,26	98,31	36,2	20,21	35,81	92,22	6,09
Средний выход соапстока							18,9			
							37,8			
61	5	50	26,45	2,5	78,95	39,11	18,60	19,55	77,26	1,60
67	5	50	26,45	2,5	78,95	37,58	18,54	17,25	73,37	5,58
Средний выход соапстока							18,57			
							37,14			
62	25	50	5,17	0,4	55,57	32,05	20,45	—	52,5	3,07
							40,9			

Примечание. Средний выход соапстока в числителе дан в граммах, в знаменателе в процентах.

Средний выход соапстока несколько меньше, чем при работе с 1,5%-ной концентрацией NaOH, но зато он более уплотнен.

5. При употреблении более высоких концентраций NaOH 3; 5; 25% результаты получаются устойчивыми, но величина кислотных чисел после нейтрализации находится в пределах 34—37.

Во всех случаях жир получался более вязкий и темный по сравнению с исходным.

Основываясь на полученных результатах данной серии опытов, для дальнейшей работы был применен раствор NaOH — 1,5—2%-ной концентрации (15—20 г на 1 л).

Главное преимущество применения слабых щелочей заключается в том, что при этом сокращаются потери нейтрального жира с soapstockом. Выход жира с повышением концентрации применяемой щелочи снижается.

Недостаток процесса нейтрализации слабыми щелочами заключается в необходимости применять более крупные по размеру нейтрализаторы и приемники для soapstockа.

Уточнение оптимальной концентрации раствора едкого натрия на жире с меньшим кислотным числом

Для уточнения величины оптимальной концентрации щелочи была поставлена серия опытов по снижению кислотного числа жира с 24 до 12. В этой серии опытов были применены разные концентрации NaOH. Все остальные условия нейтрализации были одинаковые с предыдущей серией опытов.

Результаты опытов сведены в таблицы 7 и 8.

Таблица 7

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
		температура (°C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					
117	1	85—80	30	17	18	50	74,8	12,7
120	1	80—85	30	17	17—18	60	82,0	13,8
118	1,5	85—80	30	17	16—17	50	76,8	11,3
121	1,5	80—75	30	17	17—18	60	81,1	13,9
119	2	87—85	25	17	18—17	50	77,5	12,6
122	2	87—85	25	17	17—18	60	80,8	13,5
125	5	85—87	25	17	17—18	45	73,0	17,8
124	10	88—80	15	17	17—18	30	78,6	17,3

Таблица 8

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	раствор NaOH	NaCl	всего	жир	soapstock	подмыльный щелок	всего	
117	1	50	53,8	5,32	109,12	37,38	19,6	47,77	104,75	4,37
120	1	50	53,8	5,36	109,16	40,99	13,1	48,93	103,02	6,14
118	1,5	50	35,79	3,52	89,31	38,39	19,8	26,91	85,1	4,21
121	1,5	50	36,11	3,55	89,66	40,56	15,46	28,08	81,1	5,56
119	2	50	23,16	2,57	78,73	38,73	20,89	18,1	77,72	1,01
122	2	50	26,39	2,59	78,98	40,38	15,68	16,52	72,58	6,4
125	5	50	12,16	1,16	63,32	36,48	16,6	9,35	62,43	0,89
124	10	50	6,31	0,57	56,88	33,23	15,11	—	54,4	2,48

При сопоставлении результатов таблиц 7 и 8 видно, что нейтрализация лучше протекает при концентрации едкого натрия, находящейся в интервале 1,5—2%. В этих случаях снова получено максимальное снижение кислотного числа при максимальном выходе soapstockа.

Выход жира после нейтрализации теоретически должен быть равен:

$$\frac{(195 - 12) \cdot 100}{195} = 93,8\%.$$

По экспериментальным данным выход жира сильно занижен (около 80%). Следовательно, при нейтрализации жира с меньшим кислотным числом выход жира меньше, нежели при обработке жира с высоким кислотным числом (где выход 80% при теоретически рассчитанном 86,9%).

В результате нейтрализации из жира III сорта, по показателям кислотного числа, можно получить жир I сорта, но по цвету такой жир не подходит под стандарт для жира I сорта. Жир имеет красновато-коричневую окраску, тогда как по стандарту должен быть желтым с коричневым оттенком. Поэтому для получения жира I сорта, помимо процесса нейтрализации, необходимо еще обесцвечивание его.

Установление необходимого избытка едкого натрия

Для выяснения влияния на процесс нейтрализации различного избытка щелочи мы применяли ту же методику, что и при установлении ее оптимальной концентрации.

Опыты были поставлены параллельно с тремя концентрациями щелочи 1; 1,5 и 2% с различным избытком NaOH и при одинаковых остальных условиях нейтрализации. Жир до нейтрализации имел кислотное число 52. Результаты этих опытов приведены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Избыток NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстояния (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
			температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					
101	1	нет	85	25	16	33—35	30	84,8	28,6
96	1	10	85—80	30	16	15—17	30	81,2	25,7
97	1	20	85—80	30	16	15—17	30	78,6	22,4
98	1	30	85—80	30	16	15—17	40	61,3	19,3
99	1	40	85—80	30	16	15—17	40	21,2	16,2
107	1,5	нет	80—85	30	16	33—35	30	87,7	29,7
93	1,5	10	85—80	30	16	14—15	50	76,9	25,5
90	1,5	20	85—90	30	16	14—15	45	86,1	21,5
91	1,5	40	85—80	30	16	14—15	45	5,6	11,3
129	2	нет	85—80	30	16	18—19	30	75,4	33,4
130	2	10	85—80	30	16	18—19	30	71,1	30,2
131	2	20	90—80	30	16	17—18	30	65,0	25,9
132	2	30	90—80	30	16	17—18	30	75,9	17,8

На основании данных таблиц 9 и 10 можно сделать следующие выводы.

1. При нейтрализации жира щелочью малых концентраций (1; 1,5%) образуются в большей или меньшей степени эмульсии жира с soap-стоком.

2. Применение щелочи 2%-ной концентрации снижает кислотные числа жира в зависимости от величины избытка щелочи.

Таблица 10

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	раствор NaOH	NaCl	всего	жир	соап-сток	подмыльный щелок	всего	
101	1	50	88,8	8,78	147,58	42,4	12,15	81,65	136,2	11,38
96	1	50	110,75	10,95	171,7	40,58	10,5	102,66	153,74	17,96
97	1	50	120,82	11,94	182,76	39,28	12,56	125,9	117,74	5,02
98	1	50	130,86	12,93	193,79	30,67	23,99	138,8	193,46	0,33
99	1	50	140,96	13,93	204,89	21,17	33,3	134,55	189,02	15,87
107	1,5	50	67,22	6,62	123,84	43,85	5,21	64,9	113,96	9,88
93	1,5	50	73,93	7,28	131,21	38,46	20,39	70,56	129,41	1,8
90	1,5	50	80,66	7,94	138,6	43,06	13,03	81,2	137,29	1,31
91	1,5	50	94,1	9,26	153,36	2,82	66,15	76,74	145,71	7,65
129	2	50	46,44	4,55	100,99	37,70	18,99	41,12	97,82	3,17
130	2	50	51,08	5,01	106,09	35,57	23,88	44,65	104,1	1,99
131	2	50	55,73	5,46	111,19	32,48	21,92	51,98	106,38	4,81
132	2	50	60,37	5,92	116,29	37,95	18,74	57,75	114,44	1,85

3. При избытке щелочи 30% жир плохо отделяется от соапстока; соапсток менее уплотнен и выход его небольшой. Жир получается густой консистенции и мутный (опыт № 113, 116, 132).

4. Необходимый избыток щелочи лежит в интервалах 15—20% от теоретически рассчитанного.

Нейтрализация жира, растворенного в ацетоне (12, 20)

Эти опыты были поставлены с целью выяснения необходимого избытка щелочи при проведении процесса нейтрализации жира в мисцелле. Всего было проведено два опыта. Условия процесса были сохранены прежними, за исключением температуры нейтрализации. Последняя ввиду низкой точки кипения ацетона была снижена до 60—75°. Кроме того, для конденсации паров растворителя был присоединен обратный холодильник. Ацетон для растворения жира был взят в количестве 75 см³. Кислотное число жира до нейтрализации 52. Остывание жира после нейтрализации 16 час. при температуре 17—18°.

Результаты наблюдений приведены в табл. 11.

Таблица 11

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Избыток NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Продолжительность центрифугирования (в мин.)	Выход жира		Выход соапстока, в г	Кислотное число после нейтрализации
			температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)		в г	в %		
138	2	30	60—70	30	45	36,69	73,4	18,3	16,4
139	2	37	60—70	25	30	не учтено		19,7	14,5
Среднее *	2	30	80	30	30	40,5	81,0	14,2	31,1

Исходя из средних данных выхода жира из соапстока при нейтрализации без ацетона, можно теоретически рассчитать ожидаемое снижение кислотного числа и количества образующегося соапстока при условии полного использования избытка щелочи на нейтрализацию свободных жирных кислот.

* Средние результаты процесса нейтрализации жира без ацетона взяты на основании опытов 59, 70, 74, 76, 128 (см. таблицы 5 и 6).

Опыт № 138. При снижении кислотного числа жира с 52 до 25 кислотность уменьшается на 27, а при полном использовании избытка щелочи 30% кислотное число снизилось бы еще дополнительно:

$$\frac{30 \cdot (52 - 25)}{100} = 8,1.$$

Общее снижение кислотного числа:

$$27 + 8,1 = 35,1.$$

Ожидаемое кислотное число жира после нейтрализации

$$52 - 35,1 = 16,9.$$

Из опыта № 138 кислотное число равно 16,4.

Количество соапстока по расчету:

$$\frac{35,1 \cdot 14,3}{27} = 18,5 \text{ г.}$$

(из опыта № 138 = 18,3 г).

Опыт № 139. Дополнительное снижение кислотного числа при 30% избытка щелочи — 10.

Общее снижение кислотного числа:

$$27 + 10 = 37.$$

Ожидаемое кислотное число после нейтрализации:

$$52 - 37 = 15.$$

(из опыта = 14,45).

Количество соапстока по расчету 19,44 г.

(из опыта = 19,7 г).

Как видно, теоретические расчеты совпадают с экспериментальными данными. На основании этого можно сделать вывод, что при нейтрализации жира в ацетоне не требуется избытка щелочи, так как вся взятая для опыта щелочь пошла на нейтрализацию свободных жирных кислот, пропорционально увеличивая выход соапстока.

Нейтрализация жира в мисцелле — вопрос не новый. В литературе указываются положительные стороны этого процесса (не нужен избыток щелочи, легко выделяется соапсток, особенно при высоком содержании свободных жирных кислот, снижаются потери нейтрального жира). Применительно же к рыбным экстракционным жирам это удобно еще и тем, что вместо введения дополнительного процесса можно после экстракции включить нейтрализацию и уже после этого провести дистилляцию. Применение в качестве растворителя ацетона было бы очень удобно в практике заводов технической продукции, так как при большой способности ацетона растворяться в воде можно применять его для экстракции жира непосредственно из сырья. Жир при такой обработке получается повышенного качества, так как не подвергается действию высоких температур в процессе сушки.

Выяснение необходимой концентрации электролита (поваренной соли) и способа высаливания соапстока

С целью ускорить процесс осаждения хлопьев мыла, распределенных в жире, к нему прибавляются более тяжелые по удельному весу вещества, которые, осаждаясь на дно, увлекают за собой мыло.

В качестве таких веществ можно применять поваренную соль, хлопчатый кальций, сульфат натрия. Более употребителен NaCl, который вводится в растворе со щелочью, в виде сухой соли или в виде насы-

щенного раствора. В дополнение к ранее приведенным опытам с различными способами добавления NaCl (см. табл. 4) были поставлены опыты по уточнению необходимой концентрации соли.

Жир во всех опытах был взят по 50 г с кислотным числом 52. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

№ опыта	Количество раствора щелочи (в г)	Количество соли (в г)	Количество соли (в % к щелочи)	Выход жира (в %)	Примечание
82	86,9	—	—	—	Получена эмульсия
86	91,3	—	—	—	" "
81	86,9	8,69	10	—	" "
85	91,3	9,13	10	16,9	Частичная эмульсия
104	87,75	17,85	20	—	" "
105	87,75	21,94	25	—	" "
101	87,75	8,78	10	84,8	" "

Опыты 82 и 86 проводились без применения NaCl, последующие два опыта ставились с применением 10% NaCl от веса щелочного раствора, но высаливание производилось сухой солью после прибавления NaOH. Все эти четыре опыта проводились при температуре нейтрализации 80°, концентрация NaOH 1,5%, избыток щелочи 30%. Последние три опыта (104, 105, 101) проведены с разными дозировками соли (10, 20, 25%), причем соль применялась вместе с раствором щелочи (растворялась в NaOH). Концентрация NaOH — 1%. Раствор NaOH и NaCl, а также жир подогревались до температуры 75—80°. Отстаивался жир после нейтрализации в течение 16—17 часов, после чего центрифугировался в течение 30 минут.

Из табл. 12 видно, что дозировки соли имеют влияние на стойкость образования эмульсии.

1. Без добавления NaCl жир совершенно не отделяется от соапстока, образуются очень стойкие эмульсии.

2. Применение NaCl в количестве 10% от веса щелочи в сухом виде также создает эмульсии.

3. Повышенная концентрация NaCl (20—25%), примененная в растворе со щелочью, также дает эмульсии, застывающие в твердую желеобразную массу при температуре 16—17°.

4. Наилучший результат получен при употреблении 10% NaCl в растворе с NaOH.

Влияние температуры отстаивания на степень отделения жира от соапстока

Получающийся в результате нейтрализации соапсток находится в первый момент во взвешенном состоянии и трудно отделяется от жира. Продолжительность отстаивания зависит от величины суспендированных частиц, удельного веса жира и вязкости последнего. При нагревании в связи с уменьшением вязкости жира отстаивание будет ускоряться, но при значительном повышении температуры соапсток не образует твердой массы, вследствие чего затрудняется слив жира. При оптимальной температуре соапсток застывает в виде уплотненного слоя.

Петров и Рабинович (12) указывают, что наиболее благоприятная температура для отстаивания находится в пределах 20—30°. Нами было

проведено наблюдение над процессом отстаивания жира после нейтрализации при различных температурах. Условия самого процесса нейтрализации во всех опытах были одинаковые.

Из табл. 13 видно, что при различных температурах отстаивания выделяется в осадок различное количество мыластока. При пониженной температуре (10—15°) мыласток ввиду большой вязкости жира не осаждается и остается во взвешенном состоянии в жире. При температуре 15—17° мыласток не дает твердого осадка и его приходится отделять центрифугированием. При температуре выше 20° мыласток не застывает и трудно отделяется от жира при сливании. Наиболее оптимальная температура при отстаивании рыбьего жира после нейтрализации находится в пределах 18—20°, при этом выход мыластока максимальный, он хорошо уплотняется, меньше адсорбирует жир, нейтрализованный жир получается лучшего качества (более прозрачный и менее вязкий).

Таблица 13

№ опыта	Концентрация щелочи при нейтрализации (в %)	Температура при отстаивании (°C)	Количество выделившегося мыластока (в г)			Кислотное число жира после нейтрализации	Примечание
			отстаиванием	центрифугированием	всего		
98	1	10—15	—	23,99	23,99	19,3	Жир очень плохо отделяется. Уплотненного слоя мыластока нет
126	1	17—18	—	11,64	11,64	19,7	
58	1	18—20	13,97	—	13,97	26,4	Слой мыластока очень плотный
69	1	20	16,9	—	16,9	26,4	
101	1	33—35	—	12,15	12,15	28,6	Твердого слоя нет
95	1,5	14—15	2,47	16,01	18,48	22,3	
80	1,5	20	19,94	—	19,94	24,7	Слой мыластока тонкий
113	2	17	6,2	12,38	18,58	24,2	
59	2	18—20	14,9	—	14,9	36,5	Слой мыластока плотный
76	2	20	15,69	—	15,69	31,0	
74	2	21—22	—	13,4	13,4	24,8	Плотного слоя нет
60	3	18—20	18,11	—	18,11	34,4	
66	3	18—20	18,4	—	18,4	34,2	Слой плотный
73	3	21	20,21	—	20,21	33,7	

Испытание метода нейтрализации жира раствором соды Na_2CO_3

Опыты по установлению оптимальных условий нейтрализации жира раствором Na_2CO_3 мы проводили параллельно с серией лабораторных опытов с NaOH при совершенно аналогичных условиях. Избыток Na_2CO_3 — 30%. Электролит — поваренная соль — 10% от раствора Na_2CO_3 .

Результаты по выяснению оптимальной концентрации приведены в таблицах 14 и 15.

Анализируя результаты данной серии опытов, видно, что оптимальная концентрация Na_2CO_3 находится в пределах 5—7%. Жир почти во всех случаях был получен менее вязкий, прозрачный и светлый, но кислотное число имел более высокое по сравнению с жиром, полученным при нейтрализации NaOH . Недостатком работы с раствором Na_2CO_3

Таблица 14

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число до и после нейтрализации	
		температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)						
37	2	85	30	17	20	90	84	50,6	34,6
143	2	90—85	30	17	18—19	45	74,5	54	31,4
						Среднее	79,2	—	33,0
45	5	85—80	30	20	20	40	76,6	52	30,5
144	5	88—80	30	17	18—19	45	57,8	54	28,3
						Среднее	67,7	—	29,4
146	6,5	85—75	15	17	17—18	90	58,9	54	28,0
148	7	85—75	10	17	17—18	90	67,9	54	31,7
55	10	85	30	17	20	45	90,8	52	31,6
52	25	85	15	17	20	25	90,8	52	32,9

Примечание. При проведении опытов № 143—148 центрифуга была не совсем исправна.

Таблица 15

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соапсток	под-мыльн. щелок	всего	
37	2	50	82,48	8,0	140,48	42,0	8,3	82,39	132,69	7,79
143	2	50	98,11	9,6	157,71	37,23	15,08	101,20	153,51	4,19
				Средн. выход соапстока			11,69 23,38			
45	5	50	33,9	3,3	87,2	38,8	12,73	30,03	81,56	5,64
144	5	50	32,0	3,07	85,07	28,9	26,14	30,03	85,07	—
				Средн. выход соапстока			19,43 38,86			
146	6,5	50	27,72	2,56	80,28	29,47	45,06	20,7	72,7	7,53
148	7	50	26,07	2,43	78,5	33,97	19,49	25,0	78,46	0,1
							38,98			
55	10	50	17,29	1,56	68,85	45,42	10,66	—	56,08	12,77
							21,32			
52	25	50	6,92	0,54	57,46	45,39	6,17	—	51,56	5,9
							12,34			

Примечание. В числителе приведен средний выход соапстока в граммах, в знаменателе — в процентах

является бурное выделение углекислоты в момент прибавления раствора, в результате чего образуется пена, которая поднимает соапсток на поверхность жира, откуда и приходится его снимать.

Определение необходимого избытка соды

Опыты проводились аналогично предыдущим, но раствор Na_2CO_3 был взят в разных количествах: или с 30% избытком, или совершенно без избытка. Результаты опытов приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Избыток Na_2CO_3 (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (°C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
			температура нейтр. (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					до	после
									нейтрализации	
49	2	нет	80	35	20	18—19	60	76,9	52	34,3
143	2	30	90	30	17	18—19	45	74,5	54	31,4
147	6,5	нет	90	10	17	20	90	70,2	54	34,7
146	6,5	30	90	15	17	20	90	58,9	54	28,0
56	10	нет	90	30	20	20	30	94,1	52	36,9
55	10	30	90	30	17	20	45	90,8	52	31,6

Примечание. Заниженные выхода жира в опытах № 146 и 147 объясняются неисправностью центрифуги.

Таблица 17

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мыльн. щелок	всего	
49	2	50	63,47	6,2	119,67	38,43	16,39	55,32	110,14	9,53
143	2	50	98,1	9,6	157,7	37,23	15,08	101,2	153,51	4,19
147	6,5	50	21,3	2	73,3	35,08	17,44	19,0	71,52	1,78
146	6,5	50	27,69	2,56	80,25	29,47	22,53	20,7	72,7	7,55
56	10	50	13,3	1,2	64,5	47,05	10,45	—	57,7	7,0
55	10	50	17,28	1,56	68,84	45,42	10,66	—	56,08	12,76

Из приведенных данных видно, что при нейтрализации жира раствором соды необходимо давать избыток ее не меньше 30%, только в этом случае кислотное число жира после нейтрализации получается близким к теоретически рассчитанному, при максимальном выходе соапстока.

Влияние температуры на процесс нейтрализации жира содой

Температура, при которой ведут процесс нейтрализации, играет существенную роль. Так, при пониженной температуре щелочь не полностью участвует в нейтрализации, отчего кислотное число не снижается в должной степени. Кроме того, низкие температуры нейтрализации способствуют эмульгированию жира. Повышенная температура при нейтрализации (90—100°) влияет на качество жира, жир получается более темный и вязкий. Так, если растительные масла начинают проявлять это свойство, т. е. уплотняться (полимеризоваться) при сравнительно высокой температуре 250—300°, то рыбы жиры способны к этому при более низкой температуре. Следовательно, как пониженная, так и повышенная температура при нейтрализации непригодны, необходимо остановиться на какой-то средней, т. е., примерно, проводить процесс нейтрализации при температуре 70—80°.

Результаты опытов по выяснению оптимальной температуры при нейтрализации раствором Na_2CO_3 приведены в таблица 18 и 19.

Таблица 18

№ опыта	Концен- трация Na ₂ CO ₃ (в %)	Режим нейтрализи- зации		Время отстаива- ния (в час.)	Температура отстаивания (°C)	Время центри- фугиров. (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
		темпера- тура (в °C)	продолжи- тельность подачи раствора (в мин.)					до	после
								нейтрализации	
43	5	35—40	30	16	20	55	82,0	52	38,0
44	5	60	30	16	20	40	73,4	52	32,2
45	5	90	30	16	20	30	77,6	52	30,5
41	6,37	60—65	30	18	20	133	67,3	52	38,3
38	6,37	75	20	18	20	40	80,9	50	31,1
145	6,37	90	30	17	18—19	30	75,2	54	28,8

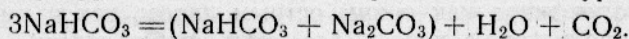
Таблица 19

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мыльн. щелок	всего	
43	5	50	33,9	3,3	87,2	41	8,7	34,65	84,35	2,85
44	5	50	33,9	3,3	87,2	36,68	17,34	30,03	84,05	3,15
45	5	50	33,9	3,3	87,2	38,8	12,73	30,03	81,56	5,64
41	6,37	50	27,1	2,7	79,8	33,65	13,0	13,8	60,45	19,35
38	6,37	50	25,35	2,4	77,75	40,46	7,31	21,85	69,62	8,13
145	6,37	50	29,54	2,77	82,31	37,58	15,42	21,85	74,85	7,46

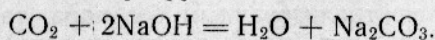
Во всех опытах избыток Na_2CO_3 применялся в количестве 30%. Поваренная соль — в количестве 10% от количества раствора Na_2CO_3 .

Как видно из опытов, углекислый натрий гораздо более чувствителен к температурным изменениям, нежели NaOH . При температуре 60—65° степень использования его не превышает 50%, реакция идет с образованием бикарбоната.

При температуре 75—80° NaHCO_3 разлагается по уравнению:



Степень использования Na_2CO_3 при этом незначительно повышается. При дальнейшем повышении температуры разложение бикарбоната усиливается, увеличивается и выделение CO_2 , в результате чего жир вспенивается и соапсток вместо осаждения вниз поднимается вверх. Получающаяся пена может быть разрушена добавлением каустика по схеме:



Нейтрализация свободных жирных кислот смесью щелочи и соды

Было проведено всего три различных опыта, а именно:

Опыт 1. Сначала нейтрализация проводилась раствором NaOH в количестве $\frac{3}{4}$ объема, необходимого по расчету, и затем прибавлялись остальные $\frac{1}{4}$ объема, необходимого по расчету раствора Na_2CO_3 . К обоим растворам добавляли NaCl в количестве 10% от взятого раствора. Избытка щелочи при нейтрализации не было.

Опыт 2. Первым прибавляли Na_2CO_3 в половинном количестве от теоретически необходимого и затем добавляли NaOH также в половинном количестве. Для всей нейтрализации принимался 30%-ный избыток щелочи, т. е. по 15% на NaOH и Na_2CO_3 . Электролит NaCl — 10% от количества щелочи.

Опыт 3. Количество NaOH и Na_2CO_3 было взято в той же пропорции, что и во втором опыте, но Na_2CO_3 был растворен в NaOH . NaCl 10%.

Во всех опытах концентрации NaOH — 1,5% и Na_2CO_3 — 6,5%.

В результате получены следующие данные.

Таблица 20

№ опыта	NaOH (1,5%)		Na ₂ CO ₃ (6,5%)		Выход жира (в %)	Кислотное число		Примечание
	колич. (в мл.)	соотношения	количество (в мл)	соотношения		до	после	
						нейтрализации		
149	50,39	3/4	6,49	1/4	78,3	54	29,3	Жир густой и мутный Жир прозрачный и не густой Жир слегка мутный
150	43,67	1/2	12,98	1/2	80,0	54	31,1	
151	43,67	1/2	12,98	1/2	85,0	54	22,8	

Из табл. 20 видно, что больших положительных результатов нейтрализация комбинированным методом не дает, вместе с тем употребление сразу растворов двух различных щелочей очень неудобно практически. Следовательно, целесообразнее проводить нейтрализацию при помощи одной щелочи.

Обработка жира острым паром

В литературе часто указывается на способ снижения кислотности жира действием перегретого пара, т. е. дистилляции (5). Известно, что свободные жирные кислоты летучи с водяным паром, а нейтральные жиры совершенно не летучи. С этой целью было поставлено несколько опытов обработки жира как одним острым паром, так и вместе со щелочью. При пропускании пара через жир наблюдалось образование эмульсии, которая разрушалась лишь при нагревании до температуры 50—60° и центрифугировании 1—2 часа.

Кислотное число жира по сравнению с исходным несколько возросло за счет подогрева. При пропускании пара в момент нейтрализации (перемешивание паром) заметного снижения кислотных чисел по сравнению с жиром, нейтрализованным без пара, также не было. При длительном пропускании пара (после подачи щелочи) образуется трудно разрушаемая эмульсия.

Проведение нейтрализации нестандартных жиров на опытной лабораторной установке

В заключение были проведены экспериментальные работы по нейтрализации свободных кислот рыбьего жира в специальном нейтрализаторе с мешалкой, приводимой в движение электромотором (рис. 1).

Нейтрализатор представлял собой цилиндрический медный сосуд, вылуженный внутри, с электрообогревом, емкостью около 5 кг, с двумя кранами — нижний (в конической части) для спуска подмыльного шелока и соапстока, верхний — для жира. Перемешивание производилось грабелной мешалкой со скоростью от 20 до 30 об/мин. Замер температуры жира осуществлялся термометром через полый вал мешалки. Подача нейтрализующего раствора производилась из делительной воронки в спиральный медный змеевничок, откуда раствор в распыленном виде попадал на поверхность жира.

Всего было проведено шесть опытов, из которых три опыта — на понижение кислотного числа жира с 25 до 10 и три опыта — по нейтрализации жира с кислотным числом 54 до кислотного числа 25. Концентрация раствора щелочи определялась титрованием, после чего рассчитывалось необходимое количество ее для нейтрализации. Поваренную соль применяли в количестве 10% к водному раствору щелочи и растворяли в последнем. После нейтрализации производилось отстаивание в течение 16—17 часов и затем разгрузка и центрифугирование. В процессе нейтрализации проводился материальный учет и химический анализ жира (3, 4, 8, 14).

В результате проведения этой серии опытов были получены нижеследующие данные, приведенные в таблицах 21, 22 и 23.

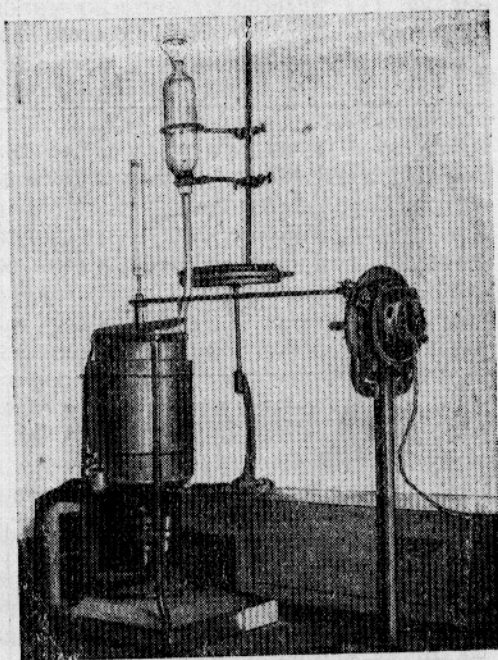


Рис. 1. Опытная лабораторная установка для нейтрализации жиров

Таблица 21

№ опыта	Нейтрализующее вещество	Концентрация (в г/л)	Избыток (в %)	Режим нейтрализации			Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
				температура (в °C)	время подачи раствора (в мин.)	число оборот. мешалки (в мин.)				до нейтрализации	после нейтрализации
1	NaOH	18,38	30	70—75	30	30	17	17—13	41	23,5	не определ.
2	NaOH	18,38	20	85—75	45	20	17	17—15	70,2	25,0	8,0
4	Na CO ₃	63,6	30	80—70	25	20	17	18—16	72,4	25,0	8,0
3	NaOH	18,38	30	85—75	35	30	17	17—18	эмульсия	54,0	не определ.
5	NaOH	18,38	20	75—80	30	20	17	17—15	23,4	54,0	14,0
6	Na ₂ CO ₃	63,6	30	85—65	20	20	17	17—18	81,3	54,0	35,6

Таблица 22

№ опыта	Загрузка (в кг)				Выгрузка (в кг)				Потери (в кг)
	жир	нейтрализующее вещество	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мьельный щелок	всего	
1	2,58	1,789	0,175	4,544	1,06	2,386	0,913	4,359	0,185
2	1,67	1,187	0,116	2,973	1,172	0,669	0,936	2,777	0,196
4	1,36	0,419	0,039	1,818	0,984	0,414	0,299	1,697	0,121
3	1,525	2,324	0,228	4,077	0,52	1,199	2,223	3,942	0,135
5	1,035	1,422	0,19	2,596	0,542	0,789	1,451	2,482	0,114
6	0,535	0,318	0,029	0,882	0,417	0,120	0,276	0,813	0,069

Таблица 23

№ опыта		Влага (в %)	Зола (в %)	Азот (в %)	Кисл. число (в мг КОН)	Число омыления	Иодное число	Окисислоты	Неомыляемые	Уд. вес
5	Экстракционный жир Астраханского завода технической продукции	1,06	0,52	0,14	50,6	205,5	148,6	9,19	0,40	0,953
6	Тот же жир после нейтрализации NaOH	5,5	—	—	14,0	176,5	120,1	—	—	0,990
6	Тот же жир после нейтрализации Na ₂ CO ₃	2,7	—	—	35,6	178,0	126,8	—	—	0,970
2	Экстракционный жир Астраханского завода технической продукции	2,0	—	—	23,5	195,7	134,5	8,42	0,30	0,949
2	Тот же жир после нейтрализации NaOH	2,7	—	—	8,0	171,1	105,3	—	—	0,962
4	Тот же жир после нейтрализации Na ₂ CO ₃	2,7	—	—	8,0	177,3	110,8	—	—	0,962

Опыты, проведенные на специальной лабораторной установке, дали несколько иные результаты. Особенно неудачны оказались опыты с жиром, имеющим высокое кислотное число. Так, в опыте 3 (с NaOH) получена большая эмульсия, а в опыте 5 — частичная. При нейтрализации жирных кислот Na₂CO₃ (опыт 6) кислотное число мало снизилось. Лучшие результаты получены при нейтрализации жира с кислотным числом 25 (опыты 2 и 4). Опыт 1 был неудачно проведен: после подачи щелочи вся масса была сильно перемешана и, кроме того, отстаивание происходило при сравнительно низкой температуре 13—17°.

Эти опыты показали, какую большую роль в процессе нейтрализации играет перемешивание жира. Так, например, при более интенсивном перемешивании — 30 об/мин (опыт 1 и 3) образовывалась эмульсия жира с соапстоком, частично разделяющаяся лишь при центрифугировании. Наоборот, при неполном перемешивании (опыт 6) жир получился хорошим по внешнему виду, но кислотное число было на 10 единиц выше, чем оно должно было получиться после нейтрализации. Лучшие результаты получены при работе мешалки с 20 об/мин.

Жир во всех опытах получался более темный и вязкий, чем исходный, склонный образовывать на поверхности пленку.

Рассматривая остальные химические показатели (табл. 23), прежде

всего видно возрастание удельного веса и снижение иодных чисел нейтрализованного жира.

В процессе щелочной нейтрализации экстракционных рыбьих жиров происходит параллельно процесс полимеризации. Зиновьев (7) указывает на исчезновение запаха клупанадоновой кислоты при нагревании рыбьих жиров и ворваней, что объясняется происходящей при нагревании жира полимеризацией и насыщением двойных связей.

Некоторые авторы, касаясь вопроса влияния способа и степени очистки на свойство полимеризованного масла (изменение кислотного числа, иодного числа, уд. веса, вязкости, окраски), приходят к выводу, что после щелочной нейтрализации в процессе полимеризации кислотные числа жира понижаются, причем степень этого понижения тем больше, чем больше было кислотное число до полимеризации. Влияние же рафинации на удельный вес незначительно, наоборот, процесс полимеризации более сильно увеличивает удельный вес, также возрастает и удельная вязкость. При одновременном наличии свободных кислот и щелочных мыл жир отличается очень высокой удельной вязкостью. Окраска жира при щелочной рафинации становится более интенсивной.

Число омыления в наших опытах также уменьшается как за счет снижения свободных жирных кислот, так и за счет уплотнения жира. Жир в процессе нейтрализации незначительно увлажняется.

Промывка жира

В большинстве случаев в литературе (18) для рафинации масел приводят методы, предусматривающие обязательную промывку жира после щелочной рафинации, и лишь в единичных случаях она заменяется фильтрацией или центрифугированием после длительного отстаивания.

При проведении работы мы стремились обойтись без промывок, заменив операцию отделения мыла от жира центрифугированием.

Промывка жира производилась нами лишь в случаях плохого отделения соапстока от жира, например, частично при первой серии опытов, когда жир выделялся простым отстаиванием. Для сравнения была проведена промывка жира, полученного после центрифугирования (при второй серии опытов).

Результаты приведены в табл. 24.

Таблица 24

№ опыта	Режим промывки	Выход жира после промывки в % к весу жира до промывки	Выход соапстока после промывки в % от веса жира до промывки	Кислотное число		
				до промывки	после 1-й промывки раств. NaCl	после 2-й промывки водой
11	1-я промывка 10% NaCl в колич. 10% к жиру; 2-я промывка горячей водой при соотношении 1:1	28,0	89,3	2,6	3,6	4,4
12		Частичная	эмульсия	6,7	7,5	6,9
13	1-я промывка 10% NaCl при соотношении 1:1; 2-я промывка горячей водой при соотношении 1:1	58,3	41,6	0,7	—	1,6
14		66,8	82,7	1,2	—	2,8
96	Промывка 10% NaCl в количестве 10% к весу жира	76,0	17,7	25,4	26,1	—
97		77,0	27,4	22,4	22,0	—
98		66,7	36,0	19,3	18,7	—
99		59,9	36,0	16,2	17,5	—

В первых четырех опытах при расчете на полную нейтрализацию свободных жирных кислот и при выделении мыла отстаиванием в жире остается очень много мыла (минимум 50%). Такой жир очень трудно отмыть, причем операция — длительная, связанная с большими потерями жира и возможно образование эмульсии. Большой выход мыла в опытах 11 и 14 объясняется наличием эмульсии воды в мыльном стоке. Кислотные числа жира при промывках заметно растут за счет гидролиза мыла (2, 11).

В опытах 96 и 99 жир после отстаивания был центрифугирован, в результате чего после промывки тузлуком выделилось мыла гораздо меньше и кислотные числа изменились незначительно. Нужно сказать, что в этих опытах температура при отстаивании была 15—17°. Разные выходы мыла объясняются разным избытком прибавляемой щелочи при нейтрализации.

Считая, что растворители жиров не должны растворять мыла, нами была проверена величина кислотного числа в жире после нейтрализации (без применения растворителя) и параллельно в профильтрованной мисцелле (в растворе жира в толуоле или в серном эфире). Предварительно определялась концентрация мисцеллы. Результаты определений приведены в табл. 25.

Таблица 25

	Кислотное число	Нерастворимый осадок (в %)
Жир без растворителя	29,69	—
Мисцелла жира в толуоле	28,89	0,391
Мисцелла жира в серном эфире	29,55	0,552

Как видно, величина кислотных чисел почти постоянна, следовательно, в жире после отстаивания и центрифугирования находится минимальное количество мыла, — осадок, нерастворимый в растворителе, равен в среднем 0,471%.

Жир, рафинированный в полупроизводственных условиях после процессов нейтрализации и отстаивания (центрифугирование не проводилось), был подвергнут, с целью лучшего отделения жира от мыльного стока, дополнительной обработке. Промывка жира в каждом опыте проводилась параллельно: водой, 10%-ным раствором NaCl и 5%-ным раствором H₂SO₄. В каждом случае бралось 50 г жира и 25 см³ раствора для промывки. Жир и раствор подогревали до температуры 50—60°. Раствор подавался каплями при легком перемешивании жира в процессе промывки. После промывки для отделения выпавшего мыльного стока жир центрифугировали в течение 30 минут.

Результаты промывок жира приведены в табл. 26.

Почти во всех случаях после промывки кислотные числа растут, последовательно увеличиваясь при промывке водой, NaCl и H₂SO₄. Промывка жира горячей водой для экстракционных рыбьих жиров мало доступна, ибо в этом случае весьма часто наблюдается образование частичных или полных эмульсий, снижающих выхода жира. Применение H₂SO₄ 5%-ной концентрации дает жир хорошего качества по внешнему виду (прозрачный, жидкий), мыльный сток отделяется наиболее полно при минимальной адсорбции жира, но при этом очень сильно повышается кислотное число жира, необходима дополнительная тщательная очистка жира от H₂SO₄.

Наиболее удобен при промывке 10%-ный раствор NaCl.

Таблица 26

№ опыта	Промывной раствор	Выход жира после промывки в % к жиру до промывки	Выход соапстока в % от жира до промывки	Кислотное число	
				до промывки	после промывки
2	Вода . . .	70,4	Не учтено	8,0	7,5
2	NaCl	83,9	13,7	8,0	8,5
2	H ₂ SO ₄ . . .	86,8	Не учтено	8,0	10,6
4	Вода	69,6	11,2	8,0	10,6
4	NaCl	79,2	18,0	8,0	11,8
4	H ₂ SO ₄ . . .	79,7	36,9	8,0	15,9
5	Вода	Э м у л ь с н я			
5	NaCl	48,2	46,0	14,0	15,4
5	H ₂ SO ₄ . . .	51,3	34,2	14,0	25,9
6	Вода	87,0	29,2	35,6	36,3
6	NaCl	90,8	10,4	35,6	35,8
6	H ₂ SO ₄ . . .	94,2	7,1	35,6	33,3

Обработка соапстока

Получающиеся в результате нейтрализации свободных жирных кислот мыла, осаждаясь, увлекают за собой различные примеси и значительное количество нейтрального жира. С целью определения процентного содержания нейтрального жира, адсорбированного соапстоком, последний в отдельных опытах подвергался экстрагированию (1, 6).

В результате получены следующие данные.

Таблица 27

№ опыта	Нейтрализующие вещества	Концентрация нейтр. вещества (в %)	Содержание жира в соапстоке (в %)	Примечание
135	NaOH	1,5	38,6	Жир после отстаивания был центрифугирован на центрифуге Шарплес
134	NaOH	2,0	42,7	То же
4	Na ₂ CO ₃	6,5	87,9	Жир не был центрифугирован
6	Na ₂ CO ₃	6,5	53,8	Жир после отстаивания центрифугировали на лабораторной центрифуге

Из приведенных данных видно, что содержание жира в соапстоке в среднем около 50%, причем в соапстоке, выделенном лишь одним отстаиванием, содержится максимальное количество жира, последнее постепенно снижается, при центрифугировании особенно на центрифуге Шарплес.

Выделить жир из соапстока частично можно лишь путем обработки его раствором NaCl (при соотношении 1:4) с последующим центрифугированием. Одно лишь центрифугирование, а также обработка водой

не дают положительных результатов. Обработка соапстока — операция довольно продолжительная и не легкая, связанная с потерями как соапстока, так и жира.

Выводы

1. Экстракционные рыбы жиры часто имеют высокое кислотное число (свыше 30 мг КОН). Жир содержит значительное количество продуктов окисления (оксикислоты до 8—9%). Кроме того, эти жиры содержат влагу 1—2% и окрашены в красно-коричневый цвет.

2. Для нестандартных рыбьих жиров щелочную нейтрализацию целесообразно применять только для получения жира III сорта, т. е. снижать кислотное число до 25—30 единиц при среднем выходе жира около 80% (теоретически выход жира 86,9%). Дальнейшее снижение кислотного числа до получения жира II и I сортов вызывает образование стойких эмульсий, при желании получить из жира III сорта жир II и I сортов необходимо провести дополнительную нейтрализацию его и обесцвечивание.

3. Установлена следующая схема рафинации высококислотных рыбьих жиров:

а) готовят раствор едкой щелочи концентрации 15—20 г/л;
б) в водном растворе NaOH растворяют поваренную соль, взятую в количестве 10%;

в) полученный рабочий раствор нагревают до температуры 80—85°;

г) жир, загруженный в нейтрализатор, подогревают глухим паром до температуры 80°;

д) рабочий раствор, взятый с избытком 15—20% к теоретически рассчитанному, подают через распылитель в нейтрализатор при перемешивании мешалкой со скоростью 15—20 об/мин.;

е) процесс нейтрализации ведут при температуре 75—80°;

ж) нейтрализованный жир при температуре 50—60° подают на суперцентрифугу типа Шарплес, где окончательно происходит отделение жира от соапстока;

з) соапсток, содержащий до 50% нейтрального жира (что составляет около 7% потерь от общего количества нейтрализуемого жира), собирают в тару для отправки на мыловаренный завод.

4. В практике получения экстракционных рыбьих жиров процесс нейтрализации жира лучше проводить в мисцелле с последующей дистилляцией растворителя. В этом случае не требуется избытка щелочи, электролита и снижаются потери нейтрального жира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н. Н., Обезжиривание соапстоков. Вопросы рафинации жиров, Сб. ВНИЖ, Пищепромиздат, 1938.

2. Геублюм Р. и Клячко, О рафинации подсолнечного масла щелочью слабой концентрации, журн. «Маслободно-жировое дело» № 11, 1931.

3. Грюн А., Анализ жиров и восков. Госхимтехиздат, 1932.

4. Зиновьев А. А., Химия жиров. Пищепромиздат, 1939.

5. Зиновьев А. А., К вопросу о рафинации жиров, журн. «Маслободно-жировое дело» № 11, 1936.

6. Зиновьев А. и Дьяконова Е., К вопросу о выделении жира из соапстока, журн. «Маслободно-жировое дело» № 10, 1936.

7. Зиновьев А., Халатова О. и Павлова Е., К вопросу о гидрировании рыбьих жиров и швраней, журн. «Маслободно-жировое дело» № 2, 1933.

8. Колцев В. В., Химические исследования рыбы и рыбных продуктов. Снабтехиздат, 1933.

9. Мышленников В. М., Афетов В. А. и Нагибина Е. Ф., Улучшение качества экстракционного жира Астраханского утильзавода путем нейтрализации, 1937.
 10. Петров Г. и Пичугина А., О рафинации высококислотных сортов касторового масла, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 3, 1932.
 11. Петряев И., Причины повышения кислотности масла при промывке после нейтрализации, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 1, 1937.
 12. Петров Г. С. и Рабинович А. Ю., Рафинация жиров и масел, Пищепромиздат, 1934.
 13. Производство рафинированных жиров. Жиры, их получение и переработка. Справочное руководство ВНИЖ, т. 2. Пищепромиздат, 1938.
 14. Равич Б. Г., Химия и химический контроль в жировой промышленности, Пищепромиздат, 1936.
 15. Равич М. Б., Технология жиров, Пищепромиздат, 1938.
 16. Рудаков В. Г., Рафинация масел. «Печатное дело», Чита, 1928.
 17. Рябов А., Рафинация рыбьих жиров, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 11, 1936.
 18. Сandomирский М. и Михайловская О., О промывке жиров при рафинации, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 8, 1935.
 19. Товбин И. М., Рафинация жиров, Пищепромиздат, 1940.
 20. Шенфельд Г., Новые методы рафинации жира, Снабтехиздат, 1938.
-