

УДК 665.36

Ю. Е. ОМЕЛЬЧЕНКО, И. Н. ДЕМИДОВ**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОСКОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ВЫМОРАЖИВАНИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ АЛКОГОЛИЗА**

В статье представлены результаты исследования извлечения воскоподобных веществ из отработанного фильтрующего порошка (зажиренный перлит) с использованием реакции алкоголиза. Установлены рациональные условия процесса алкоголиза с использованием в качестве катализаторов алкилсульфокислоты и концентрированную серную кислоту. Показано, что использование данных катализаторов позволяет получить этиловые эфиры жирных кислот и максимально извлечь воскоподобные вещества без предварительной экстракции липидной части из отработанного фильтрующего порошка.

Ключевые слова: отработанный фильтрующий порошок, воскоподобные вещества, алкоголиз, алкилсульфокислота, концентрированная серная кислота.

У статті представлені результати дослідження вилучення воскоподібних речовин з відпрацьованого фільтруючого порошку (зажиренний перліт) з використанням реакції алкоголізу. Встановлено оптимальні умови процесу алкоголізу з використанням якості катализаторів алкілсульфокислоти та концентрованої сірчану кислоту. Показано, що використання даних катализаторів дозволяє отримати етилові ефіри жирних кислот і максимально витягти воскоподібні речовини без попередньої екстракції ліпідної частини з відпрацьованого фільтрувального порошку.

Ключові слова: відпрацьований фільтрувальний порошок, воскоподібні речовини, алкоголиз, алкілсульфокислота, концентрована сірчана кислота.

The article presents the results of the extraction study waxen substances from the waste filter powder using alcoholysis reaction. Alcoholysis conditions set rational process using, as catalysts, alkylsulfonic and concentrated sulfuric acid in an amount of 4% and 3% respectively. The possibility of carrying out an alcoholysis reaction directly on the waste filter powder without prior extraction of the lipid portion. This simplifies the hardware design and eliminates the use of multiple solvents. The initial conditions for the alcoholysis were waste filter powder : absolute ethanol as 1:15. Yield of ethyl ester of fatty acids - biodiesel component was about 70%. Extracting identified possibility wax-like substances from the reaction mixture after the alcoholysis reaction, which was greater than 80% of the total amount of waxen substances in the lipid portion of the : waste filter powder.

Keywords: waste filter powder, waxen substances, alcoholysis, alkylsulfonic acid, concentrated sulfuric acid.

Введение. В последние годы уделяется большое внимание снижению отходов производства и поиску рациональных путей их переработки. Данная проблема касается и масложировой отрасли. С одной стороны ее решение позволит увеличить рентабельность производства за счет более эффективного использования сырья, а с другой – снизит отрицательное воздействие на окружающую среду [1, 2].

Рафинация предусматривает многостадийную очистку растительного масла от сопутствующих веществ (свободные жирные кислоты, фосфолипиды, воскоподобные вещества и т.д.), в результате чего образуется достаточно большое количество отходов, содержащих в своем составе ценные продукты.

Вымораживание является одной из стадий рафинации, которое осуществляется с целью удаления воскоподобных веществ, наличие которых влияет на физико-химические и органолептические показатели товарного подсолнечного масла [3, 4].

На предприятиях в качестве катализатора зародышеобразования в технологии вымораживания применяют фильтрующие порошки (перлит, кизельгур и т.д.). В результате чего образуется отход вымораживания, который представляет собой смесь ценных компонентов, таких как воскоподобные вещества, подсолнечное масло и фильтрующий порошок.

Чаще всего отходы винтаризации используются в качестве добавок к комбикормам животных, удобрения для восстановления почвы, применяются как сырье для производства цемента и кирпича, но в большинстве случаев вывозятся в места захоронения [5–7]. Однако, данные отходы можно

использовать более рационально, разделив их на составляющие компоненты (воскоподобные вещества, подсолнечное масло и фильтрующий порошок), которые по отдельности имеют большую экономическую ценность как сырье для многих отраслей промышленности.

В связи с этим разработка новых способов переработки отходов вымораживания подсолнечного масла дает возможность получения востребованного товарного продукта с необходимыми качественными показателями, что подтверждает актуальность проводимых исследований.

Анализ последних исследований и литературы. Во многих публикациях, посвященных рациональной переработке отходов производства растительных масел, в частности отходов стадии винтаризации, речь идет о выделении из отработанного фильтрующего порошка воскоподобных веществ, растительного масла и фильтр-порошка. Предлагаемые способы разделения отработанного фильтрующего порошка отличаются по получаемому продукту и способу его извлечения. Однако, разделение отработанного фильтрующего порошка с помощью различных органических растворителей [8–10] или без них применения имеет ряд недостатков [11, 12]. А именно, сложность аппаратного оформления, многостадийность и длительность процесса или однонаправленность, то есть из всей системы компонентов выделяется только один интересующий. Данные недостатки создают трудности для реализации этих способов извлечения на предприятиях, в частности малых.

© Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов, 2016

Еще одним направлением разделения отходов стадии винтаризации является использование реакции алкоголиза с получением воскоподобных веществ, фильтрующего порошка и жирнокислотных эфиров низкомолекулярных спиртов. Данный способ предполагает двухстадийность процесса, а именно экстракция липидной части и проведение реакции алкоголиза. Однако, в этом случае более рациональным является экстракция с использованием низкомолекулярных спиртов [13], чем других органических растворителей. Так как применение двух растворителей в технологии нежелательно из-за усложнения аппаратного оформления, восстановления растворителей и системы контроля конечного продукта.

Анализируя выше сказанное, более перспективным и рациональным является проведение реакции алкоголиза непосредственно с отработанным фильтрующим порошком, без предварительного извлечения липидной части, и последующим выделением воскоподобных веществ. Это позволит упростить аппаратное оформление и сократить стадии процесса.

Цель и основные задачи исследования

Основной целью проведенной работы является изучение возможности извлечения воскоподобных веществ из отходов стадии винтаризации с использованием реакцией алкоголиза.

На основании поставленной цели исследования сформулированы и решены следующие задачи:

- экспериментально установить рациональные технологические условия проведения реакции алкоголиза липидов с использованием различных катализаторов;
- определить количественное содержание образовавшихся этиловых эфиров жирных кислот при использовании различных катализаторов;
- установить остаточную маслянистость фильтрующего порошка, полученного после реакции алкоголиза;
- определить содержание извлеченных воскоподобных веществ и их качественные показатели.

Изложение основного материала исследования

В качестве опытного образца исследовался отработанный фильтровальный порошок полученный непосредственно с производства. Представленный образец характеризуется следующим составом: содержание липидной части – около 54 %; содержание воскоподобных веществ – около 8 % от липидной части отработанного фильтровального порошка (зажиренного перлита); остальное фильтровальный порошок.

Наиболее широко используемым спиртовым компонентом для получения жирных эфиров низкомолекулярных спиртов является метиловый спирт [14]. Однако несмотря на его преимущества при проведении реакции алкоголиза, метанол имеет ряд существенных недостатков.

На ряду с его ядовитостью и опасностью для окружающей среды, его получают из не возобновляемых источников сырья, а именно природного газа, который имеет тенденцию возрастания цены на рынке с каждым годом.

Этиловый спирт имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с метиловым спиртом. По качественным показателям получаемые этиловые эфиры практически не отличаются от метиловых эфиров. Этанол менее ядовит и его получают из возобновляемых источников сырья. Таким образом в качестве спиртового компонента был выбран абсолютный этиловый спирт с содержанием основного вещества – 99,5 %; циклогексана – 0,4 %; воды – 0,1 % промышленного производства.

В качестве катализаторов реакции алкоголиза чаще всего применяются щелочные и кислотные катализаторы. Однако использование щелочных катализаторов с сырьем содержащим повышенный уровень свободных жирных кислот приводит к образованию мыльных отходов. Образовавшиеся мыла препятствуют разделению глицерина и жирных эфиров низкомолекулярных спиртов, из-за способности образовывать стабильные эмульсии [15].

Альтернативой использования щелочных катализаторов являются кислотные. Хотя, кислотные катализаторы по скорости реакции уступают щелочным при использовании метанола, но весьма эффективны при использовании этанола.

Таким образом в качестве катализаторов процесса алкоголиза были выбраны два гомогенных кислотных катализатора, а именно алкилбензолсульфокислоту (АБСК) и концентрированную серную кислоту. Предварительными исследованиями определили рациональную концентрацию катализаторов, которая составила 4 % и 3 % от липидной части для АБСК и концентрированной серной кислоты соответственно.

Ввиду того, что представленная система исходных компонентов является гетерогенной, по результатам предварительных опытов было принято решение взять отношение зажиренный фильтровальный порошок : спирт, как 1:15, для эффективности проведения процесса.

Реакцию алкоголиза проводили в реакторе, куда помещали реагенты и катализатор. Реактор оборудован нагревателем и обратным холодильником для возвращения в него испаренного этилового спирта. Однако в процессе реакции в реактор также возвращается реакционная вода, которая препятствует увеличению глубины реакции.

Для решение данной проблемы, т.е. увеличение скорости и глубины реакции, необходимо увеличить температуру процесса и извлечь реакционной воды из зоны протекания реакции. Однако, увеличение температуры реакции потребовало бы проведение его под избыточным давлением, а удаление реакционной воды достаточно трудоемкий процесс.

Поэтому было принято решение проводить реакцию алкоголиза в описанных условиях, чтобы не усложнять аппаратное оформление, тем самым снизить экономические затраты на его реализацию небольших предприятий.

Реакцию проводили при температуре кипения растворителя и с использованием механического перемешивания. Продолжительность проведения процесса для обоих катализаторов составила 8 ч.

После окончания реакции алкоголиза, реакционная смесь, отделена от фильтровального порошка. После промывки и высушивания его до постоянной массы определили остаточную масляность по методу Зайченко, которая составила 16 % и 8 % при использовании катализаторов АБСК и концентрированной серной кислоты соответственно.

В процессе сушки фильтровального порошка, находившегося в нем липиды из-за высокой температуры и контакта с кислородом воздуха начали окисляться, что привело к образованию неприятного запаха. Для решения этой проблемы фильтровальный порошок обработали водным раствором серной кислоты. После промывки порошка до нейтральной реакции и высушивания до постоянной массы повторно определили остаточную масляность, которая составила 14 % и 6 % при использовании катализаторов АБСК и концентрированной серной кислоты соответственно. При этом запах продуктов окисления липидов исчез.

Полученная при фильтровании гомогенная смесь, которая состоит из этиловых эфиров жирных кислот, непрореагировавшего растительного масла, воскоподобных веществ, непрореагировавшего этилового спирта и катализатора, была разделена. Воскоподобные вещества извлекали методом

кристаллизации из полученного раствора в течение 12 часов. После чего, отфильтровывали и промывали от остатка раствора и катализатора.

Известно, что при использовании гомогенных катализаторов необходимо после окончания реакции алкоголиза отделять их от реакционной массы. Данный процесс можно осуществить либо промывкой водой или 2 % водным раствором хлорида натрия, либо адсорбционной очисткой. Для всех продуктов реакции, после их разделения, было принято решение промывать водой, чтобы не усложнять аппаратное оформление и уменьшить образование отходов.

Количественное содержание полученных воскоподобных веществ от общего количества воскоподобных веществ содержащихся в липидной части отработанного фильтровального порошка составило 85 % и 80 % при использовании АБСК и концентрированной серной кислоты соответственно. Основным характеризующим качественным показателем для воскоподобных веществ является температура плавления, которая составила 71 °C и 73 °C соответственно.

После выделения воскоподобных веществ из реакционной смеси отогнали непрореагировавший этиловый спирт и удалили остатки катализаторов и образовавшийся глицерин за счет промывки дистиллированной водой. Этиловые эфиры жирных кислот довели до постоянной массы и определили количественное содержание, которое составило 45 % и 70 % при использовании катализаторов АБСК и концентрированной серной кислоты соответственно.

Обобщенные результаты исследования влияния различных катализаторов используемых в реакции алкоголиза приведены в (табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследования влияния различных катализаторов используемых в реакции алкоголиза

Показатели	Катализатор	
	Алкилсульфокислота	Концентрированная серная кислота
Выход воскоподобных веществ, %	85	80
Температура плавления воскоподобных веществ, °C	71	73
Выход этиловых эфиров жирных кислот, %	45	70
Остаточная масляность фильтровального порошка, %	14	6

Как видно из табл. 1 использование в качестве катализатора концентрированную серную кислоту в количестве 3 % от липидной части отработанного фильтровального порошка обеспечивает большую глубину реакции этанолиза, чем АБСК за тот же период времени.

Выводы. В ходе проведенного эксперимента выбраны рациональные технологические условия проведения реакции алкоголиза с использованием в качестве катализаторов АБСК и концентрированной серной кислоты.

Показана возможность проведения реакции алкоголиза непосредственно на отработанном

фильтровальном порошке без предварительной экстракции липидной части, что упрощает аппаратное оформление и исключает использование нескольких растворителей. Выход этиловых эфиров жирных кислот – компонента биодизельного топлива, составил около 70 %.

Определили возможность извлечение воскоподобных веществ из реакционной массы после реакции алкоголиза, которое составило выше 80 % от общего количества воскоподобных веществ содержащихся в липидной части отработанного фильтровального порошка.

Список литературы

1. *Weber K.* New concepts of environmental, protection in the production of fat [Text] / *K. Weber* // Inform. Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. 2004. – Vol. 4. – P. 512–515.
2. *Kovari K.* Seed crushing, oil refining and environmental problem [Text] / *K. Kovari, J. Denise, J. Hollo* // Olaj. Szap. – Kozmet. 2006. – Vol. 45, Issue 2. – P. 45–52.
3. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение [Текст] / *Р. О'Брайен*: пер. с англ. 2-го изд. *В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды* – СПб.: Профессия, 2007. – С. 166–168.
4. *Паронян В.Х.* Технология жиров и жирозаменителей [Текст] / *В.Х. Паронян* – М.: ДеЛи принт, 2006. – С 663.
5. *Камышан Е. М.* Утилизация отработанной отбельной глины и кизельгура / *Е. М. Камышан* // Масложировая промышленность 2006. – № 3 – С. 56–57.
6. *Григорьева В.* Использование жировых отходов масложировой промышленности в кормовых целях / *В. Григорьева, В. Мачигин* // Олійно-жировий комплекс. 2005. – № 4 (11) – С. 40–42.
7. *Герасименко Е. О.* Применение отходов рафинационного производства для мыловарения / *Е. О. Герасименко, Н. Н. Колосовская* // Труды КубГТУ. 2001. – вып. 1. – С. 260–263.
8. Пат. RU 2347805 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ безотходной утилизации отработанных диатомитовых и перлитовых фильтровальных порошков, используемых при производстве рафинированных растительных масел [Текст] / *Цатурян А. С., Симкин В. Б., Авдеев А. А., Масликов В. А., Красавцев Б. Е.* – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Южный полюс». – заявл. 05.09.2006, опубл. 27.02.2009.
9. Пат. RU 2581526 Российская Федерация, МПК C11B3/04. Способ обезжиривания отработанных фильтровальных порошков, полученных при рафинации растительных масел [Текст] / *Ильин П. П., Шведов И. В., Доценко С. П., Ивко М. В.* – заявитель и патентообладатель Доценко С. П., Ильин П. П., Шведов И. В. – № 2008152688/13, заявл. 20.11.2012, опубл. 12.03.2016.
10. Пат. RU 2488425 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ регенерации отработанного фильтрующего материала [Текст] / *Яруллин Р. Н., Яруллин Р. Р., Суньев А. В., Мустафин М. Т., Султанов И. Ю.* – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Альцел». – № 2011100770/05, заявл. 12.01.2011, опубл. 27.07.2013.
11. Пат. RU 2215025 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ разделения фильтративного осадка от производства "вымороженного" подсолнечного масла на масло, восковой концентрат и фильтр-порошок [Текст] / *Бавика В.И., Беденко В. Г., Чистяков Б. Е., Рцманов И. О.* – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Экохим». – № 99115983/13, заявл. 15.10.1998, опубл. 24.05.2001.
12. Пат. RU 2385899 Российская Федерация, МПК C11B3/00. Способ выделения воска [Текст] / *Кислов С. В.* – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Маслоэкстракционный завод Юг Руси». – № 2008152688/13, заявл. 29.12.2008, опубл. 10.04.2010.
13. *Саеус А. А.* Извлечение жиров из отработанного адсорбента производства пищевых растительных масел перколяционным методом / *А. А. Саеус, С. Н. Мольченко, И. Н. Демидов* // Вестник НТУ «ХПИ» – Харьков: НТУ «ХПИ». 2011. – С 48.
14. *Hull A.* Prospective diesel fuel from renewable raw materials / *A. Hull, T Marandzheva* // Proceeding of II International Scientific-Practical Conference «Fuels and Fuel Additives» – S.Petersburg: Academy of applied research. 2002.
15. *Lui K.* Preparation of fatty acid methyl esters for gas–chromatographic analysis of lipids in biological materials / *K. Lui* // JAOCS 71(11), 2002 – 1179–1187 Print.

Bibliography (transliterated)

1. *Weber K.* New concepts of environmental, protection in the production of fat [Text] / *K. Weber* // Inform. Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. 2004. – Vol. 4. – 512–515 Print.
2. *Kovari K.* Seed crushing, oil refining and environmental problem [Text] / *K. Kovari, J. Denise, J. Hollo* // Olaj. Szap. – Kozmet. 2006. - Vol. 45, Issue 2. – 45-52 Print.
3. *O'Brien R.* Fats and oils. Production, composition and properties, use [Text] / *R. O'Brien*: Per. from English. 2nd ed. *V. D. Shirokov, D. A. Babeykinoy, N. S. Selivanova, N. V. Magda* – St. Petersburg : Professiya, 2007. – 166-168 Print.
4. *Paronyan W. H.* Technology of fats and fat substitutes [Text] / *W. H. Paronyan* – М.: DeLi print, 2006. – 663 Print.
5. *Kamyshan E. M.* Recycling the spent bleaching clay and diatomaceous earth / *E. M. Kamyshan* // Fat industry 2006. – № 3 – 56–57 Print.
6. *V. Grigoriev* Use fatty waste oil industry in order to feed / *V. Grigoriev, V. Machigin* // Oliyno fat complex. 2005. – Vol. 4 (11) – 40-42 Print.
7. *Gerasimenko E. O.* Use of waste for the production of soap making rafinatsionnogo / *E. O. Gerasimenko, Н. Н. Kolosovskaya* // Proceedings KubGTU. – 2001. – Vol. 1. - 260-263 Print.
8. *Tsaturyan A. S., Simkin V. B., Avdeev A. A., Maslikov V. A., Krasavtsev B. E.* Pat. RU 2347805 Russian Federation MPK C11B3/00. A method of disposing of waste without waste diatomite and perlite filter powders used in the production of refined vegetable oils, 2009.

9. Ilyin P., Shvedov I. V., Dotsenko S. P., Ivko M. V. Pat. RU 2581526 Russian Federation, MPK C11B3/04. The process of filtering waste degreasing powder obtained by refining of vegetable oils – № 2008152688/13, 2016.
10. Yarullin R. N., Yarullin R. R., Supyrev A. V., Mustafin M. T., Sultanov I. Y. Pat. RU 2488425 Russian Federation MPK C11B3/00. The method of regeneration of spent filter. 2011100770/05, 2013.
11. Bavika. V. I., Bedenko V. G., E. B. Chistyakov, Rschmanov I. O. Pat. RU 2215025 Russian Federation MPK C11B3/00. A method of separation of the filter cake from the production of "frozen" of sunflower oil in the oil, wax concentrate and filter powder. 99115983/13, 2001.
12. Kislov S. V. Pat. RU 2385899 Russian Federation MPK C11B3/00. A method for isolating the wax. 2008152688/13, 2010.
13. Savus A. A. Removing fats from spent adsorbent production of edible oil by percolation / A. A. Savus, S. N. Molchenko, I. N. Demidov // Vestnik NTU "KPI" – Kharkiv: NTU "KPI". 2011. – 48 Print. .
14. Hull A. Prospective diesel fuel from renewable raw materials / A. Hull, T Marandzheva // Proceeding of II International Scientific–Practical Conference «Fuels and Fuel Additives» – S.Petersburg: Academy of applied research. 2002.
15. Lui K. Preparation of fatty acid methyl esters for gas–chromatographic analysis of lipids in biological materials / K. Lui // JAOCs 71(11), 2002 – 1179–1187 Print.

Надійшла (received) 18.11.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вилучення воскоподібних речовин з відходів виморожування соняшникової олії з використанням реакції алкоголіза / Ю. Е. Омельченко, І. М. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 85–89. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2220-4784.

Извлечение воскоподобных веществ из отходов вымораживания подсолнечного масла с использованием реакции алкоголіза / Ю. Е. Омельченко, И. Н. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 85–89. – Библиогр.: 15 назв. – ISSN 2220-4784.

Removing the waxen substances from waste freezing sunflower oil using alcoholysis reaction / J. E. Omelchenko, I. N. Demidov // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkov: NTU «KhPI», 2016. – № 29 (1201). – pp. 85–89. Bibliog.: 15 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Демидов Игорь Николаевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», профессор кафедры «Технология жиров и продуктов брожения»; тел.: (095) 185-32-67; e-mail: demigon@rambler.ru.

Демидов Игор Миколайович - доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Технологія жирів і продуктів бродіння»; тел.: (095) 185-32-67; e-mail: demigon@rambler.ru

Demidov Igor Nikolaevich - doctor of technical sciences, professor, National Technical University "Kharkovsky Polytechnic Institute", Professor of the Department "Technology of fats and fermentation products"; tel. : (095) 185-32-67

Омельченко Юлия Евгеньевна – Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», аспирант; тел.: (063) 880-88-90; e-mail: punterra@yandex.ru.

Омельченко Юлія Євгенівна - Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел. : (063) 880-88-90; e-mail: punterra@yandex.ru.

Omelchenko Julia Evgenevna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Postgraduate student; tel.: (063) 880-88-90; e-mail: punterra@yandex.ru