

## ОДЕРЖАННЯ БІОПАЛИВА НА ОСНОВІ СОАПСТОКУ

Л. А. Безденсжих, Н. О. Перфілова, Т. В. Мартинова, М. І. Сокур

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського  
вул. Першотравнева, 20, 39600, м. Кременчук, Україна. E-mail: ecol@kdu.edu.ua

Наведені результати одержання біопалива з використанням відходу лужної рафінації соняшникової олії – соапстоку. Найпростішою технологією отримання біопалива є циклічна, основана на реакції переестерифікації триацилгліцеролів рослинної олії спиртом з застосуванням кислотного каталізатору. Перевагою технологій із використанням каталізаторів є відносна простота технологічного процесу, а отже, і порівняно низька вартість технологічної лінії. Визначено, що найефективніше застосовувати в технології отримання біопалива бутиловий спирт, що полегшує промивання отриманого біопалива дозволяє зменшити температуру реакції, чинити її без використання надлишкового тиску, а, також дозволяє організувати процес з постійним видаленням реакційної води у вигляді азеотропної суміші з бутанолом. Видалення жирової фази з соапстоку проведено за допомогою наноструктурованого адсорбента, отриманого за розробленою методикою з соняшникового лушпиння. Таким чином вирішена проблема утилізації відходів олієжирової промисловості, а саме, соняшникового лушпиння та соапстоку, що зменшить навантаження на довкілля. Визначено фізико-хімічні характеристики біопалива та доведено, що одержаний продукт відповідає вимогам нормативних документів на біопаливо, які діють в Україні та ЄС.

**Ключові слова:** біопаливо, переестерифікація, соапсток, адсорбент.

## ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВА НА ОСНОВЕ СОАПСТОКА

Л. А. Безденежных, Н.А. Перфилова, Т.В. Мартынова

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского  
ул. Первомайская, 20, 39600, г. Кременчуг, Украина. E-mail: ecol@kdu.edu.ua.

Приведены результаты получения биотоплива с использованием отхода щелочной рафинации подсолнечного масла – соапстока. Простой технологией получения биотоплива является циклическая, основанная на реакции переэтерификации триацилглицеролов растительного масла спиртом с применением кислотного катализатора. Преимуществом технологий с использованием катализаторов является относительная простота технологического процесса, а следовательно, и сравнительно низкая стоимость технологической линии. Определено, что наиболее эффективно применять в технологии получения биотоплива бутиловый спирт. Отделение жировой фазы с соапстока проведено с помощью наноструктурированного адсорбента, полученного по разработанной методике с подсолнечной лузги. Таким образом, решена проблема утилизации отходов масложировой промышленности, а именно, подсолнечной лузги и соапстока, что уменьшит нагрузку на окружающую среду. Определены физико-химические характеристики биотоплива и доказано, что полученный продукт соответствует требованиям нормативных документов на биотопливо, которые действуют в Украине и ЕС.

**Ключевые слова:** биотопливо, переэтерификация, соапсток, адсорбент.

АКТУАЛЬНІСТЬ даної роботи зумовлена пошуком нових альтернативних видів пального, які отримують з відновлюваної сировини. Перспективним видом відновлюваного дизельного палива вважаються естери жирних кислот та спиртів, здебільшого метилового, набагато рідше етилового. Основною сировиною для виробництва біопалива є рослинні олії та жири, які не можуть забезпечити рентабельність його виробництва. Екологічно доцільною сировиною є соапсток – відход лужної рафінації соняшникової олії.

Причиною підвищеної цікавості до біодизельного палива є його менший шкідливий вплив на довкілля в порівнянні з нафтовим дизельним паливом. Біопаливо при потраплянні в воду чи ґрунт не наносить шкоди флорі та фауні. Крім того, воно піддається майже повному біологічному розкладу в навколишньому середовищі. Кількість Карбон (IV) оксиду в продуктах згоряння біопалива дорівнює кількості газу, який був спожитий посівами рослин за період вегетації з атмосфери, із насіння яких виготовляють біопаливо. В продуктах згоряння біопалива менша кількість Карбон (II) оксиду, сажі.

Біопаливо в порівнянні зі звичайним дизельним паливом майже не містить Сульфуру, характеризується високими змащувальними властивостями та високим цетановим числом, більшим 50 [1].

Залежно від якості його використовують як самостійне паливо, або як паливну добавку. Це пальне складається з суміші метилових або етилових моноалкілових естерів довголанцюжкових жирних кислот (насичених і ненасичених). Біодизель є альтернативним автомобільним паливом [2]

Для отримання біопалива використовують будь-які види рослинних олій – соняшкову, рапсову, лляну та ін.. При цьому біопаливо, одержане з використанням різних олій, має деякі відмінності. Так, наприклад, пальмовий біодизель має найбільшу калорійність і найвищу температуру фільтрації та застигання. Ріпаковий біодизель дещо поступається пальмовому по калорійності, але краще переносить холод [3].

Найпростішою технологією отримання метилових естерів жирних кислот є циклічна, заснована на переестерифікації триацилгліцеролів рослинної олії

метанолом із використанням основних або кислотних каталізаторів [4].

Перевагою технологій із використанням каталізаторів є відносна простота технологічного процесу, а отже, і порівняно низька вартість технологічної лінії. До недоліків слід віднести невисокий вихід метилового естеру (85-89 %) від загальної маси отриманого біодизельного палива та тривалий час реакції трансестерифікації (від 20 хв. до кількох годин). Застосування лужного каталізатору при переробці вторинної жирної сировини з високим вмістом вільних жирних кислот є недоцільним, оскільки утворюється значна кількість мил. Тому, перспективним є використання сульфокислотних каталізаторів під час переробки соапстоку, що дозволяє вирішити низку технологічних і екологічних проблем. Ця проста й універсальна технологія не вимагає значних витрат і може застосовуватися при невеликих об'ємах виробництва (450–900 т біопалива в рік).

Рациональне використання соапстоку – важливе техніко-економічне завдання. Утилізовану частину соапстоку складають, в основному, солі жирних кислот (мила), нейтральний жир і луг, низька концентрація яких (в сумі 8-30%) є причиною того, що вони безпосередньо не знаходять широкого застосування в народному господарстві. На підприємстві середньої потужності щонеділі утворюється близько 30 тис. тонн соапстоку після рафінації соняшникової олії. Соапсток, утворений у результаті лужного рафінування рослинних олій, являється відносно недорогим вітчизняною сировиною для отримання з нього ненасичених жирних кислот та жирів для виробництва біопалива [5]. Використання альтернативного палива з відходів олієжирової промисловості є актуальним, оскільки утилізуються побічні продукти рафінування рослинної олії, що поліпшує екологічну безпеку регіону.

*Метою роботи* є науково-практичне обґрунтування отримання біопалива з використанням соапстоку. **ЗАДАЧІ РОБОТИ:**

- довести, що з відходів лужної рафінації соняшникової олії можна одержувати біодизель;
- отримати адсорбент з соняшникового лушпиння для розкладання соапстоку;
- дослідити процес естерифікації жирних кислот бутанолом з використанням каталізатору;
- оцінити основні фізико-хімічні властивості біодизелю у порівнянні з існуючими стандартами.

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** Сутність процесу приготування біодизелю полягає у зменшенні в'язкості соапстоку, чого можна досягти різними способами. Гліцерин, що входить до складу соапстоку, надає йому в'язкість і щільність. Тому, щоб отримати біодизель, необхідно видалити гліцерин, замістивши його на спирт. Цей процес називається трансестерифікацією.

У даному випадку використання соапстоку, як основу для виготовлення біодизелю, необхідна попередня фільтрація для видалення домішок і води. Якщо воду не видалити, то замість реакції трансестерифікації станеться гідроліз тригліцеридів

[6]. В результаті отримаємо не біодизель, а солі жирних кислот.

У роботі застосовано новітній адсорбційний метод розкладання соапстоку. Для цього в лабораторних умовах згідно методики [7] одержано адсорбент на основі соняшникового лушпиння. З метою підвищення адсорбційної здатності отриманого адсорбенту, було покращено його мікропористу структуру з використанням нанотехнологій, а саме механохімічного синтезу. Цей процес ґрунтується на механічній активації твердофазної реакції, яка протікає впродовж помолу в спеціальних мельницях. Найбільш загальною кінетичною закономірністю формування наночастинок є сполучення високої швидкості зародження кристалічної фази з низькою швидкістю її росту [8]. Саме ці особливості визначають технологічні шляхи отримання наночастинок. Одним із ефектів, які найбільш часто супроводжують механічну активацію, є руйнування, яке призводить до подрібнення частинок речовини. Було здійснено механічну обробку адсорбенту на мельниці РМ-120, в результаті якої відбулось подрібнення і пластична деформація речовини. Визначено гранулометричний склад адсорбенту в діапазоні 0,03-0,1 мм [8].

Отримання біодизелю проходить в чотири етапи, які представлені на рисунку 1.

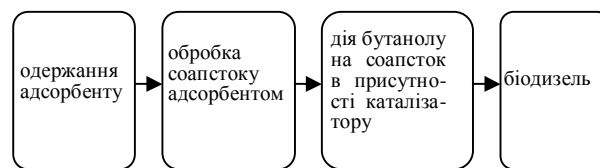


Рисунок 1 – Загальна схема технологічного процесу отримання біодизелю

Хід процесу формування структури соапстоку при лужному рафінуванні залежать від ряду умов: температури, вмісту в ньому домішок, особливо таких, які володіють поверхневою активністю (фосфоліпіди, білки і т. п.), концентрації лугу і умов ведення реакції рафінації [9,10]. Параметри обробки: кількість адсорбенту – від 1% до 4% від маси соапстоку, температура 25°C, тривалість – до 28 год.

Мікрофотографічними дослідженнями початкового соапстоку показано, що структура соапстоку однорідна, жовтуватого кольору заемальгованого жиру, який розподілений по всьому об'єму соапстоку (рис. 2).



Рисунок 2 – Структура соапстоку

Під час взаємодії соапстоку з адсорбентом структура соапстоку змінюється, він розшаровується, водна фаза набуває сірого кольору, добре видно, що частинки адсорбенту оточено шаром жиру жовтого кольору (рис. 3).



Рисунок 3 – Структура соапстоку з адсорбентом із соняшникового лушпиння

Для виявлення і визначення розмірів тестованих часток адсорбенту із соняшникового лушпиння з соапстоком використовували колірний мікроскоп «Біолом Р-15», насадка біномолекулярна «АУ-12» 1,5 х і мікрофотонасадка «МФН-11». При цьому застосовувалися окуляри 1,5 х, об'єктиви 9х, 60х і 90х в імерсійній системі (коефіцієнт заломлення  $n_D=1,515 - 1,520$ ). Таким чином, кратність загального збільшення об'єктів, що вивчаються, варіювала від 202,5 до 2025.

Під час контакту соапстоку з адсорбентом відбувається деемульгування жиру. Залежність вмісту вилученої жирової фази в % мас. від тривалості взаємодії соапстоку з адсорбентом показала, що чим більша тривалість контакту адсорбенту з соапстоком, тим більше жиру надходить до адсорбату. Максимальний вихід жиру – 32% мас., якщо час контакту складає 24 год (рис. 4).

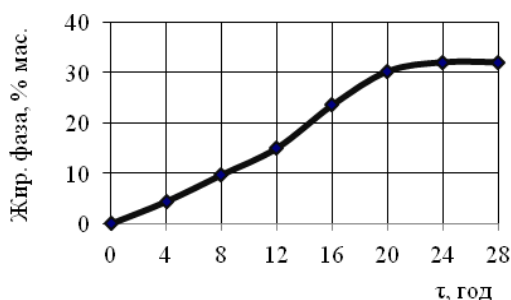


Рисунок 4 – Залежність вмісту жирової фази від тривалості контакту з адсорбентом

При обробці соапстоку адсорбентом із соняшникового лушпиння виникає проблема утилізації відпрацьованого адсорбенту. У даному випадку відпрацьований адсорбент можуть використовувати в якості добрива на лужних ґрунтах або спалювати на спеціалізованих підприємствах.

Отже, використання адсорбенту із соняшникового лушпиння для обробки соапстоку дає можливість виділити з нього нейтральний жир і жирні кислоти.

Для характеристики кількісного виходу жиру, виділеного із соапстоку, було визначено кислотне число. Оскільки адсорбент має активні сульфогру-

пи, мильна фаза розкладається з утворенням жирних кислот (рис. 5), тому збільшення маси адсорбенту призводить до збільшення кислотного числа. У результаті вилучення жирової фази із соапстоку адсорбентом із соняшникового лушпиння, кількість 1–3% від маси соапстоку, отриманий жир має відмінні кількісні показники.

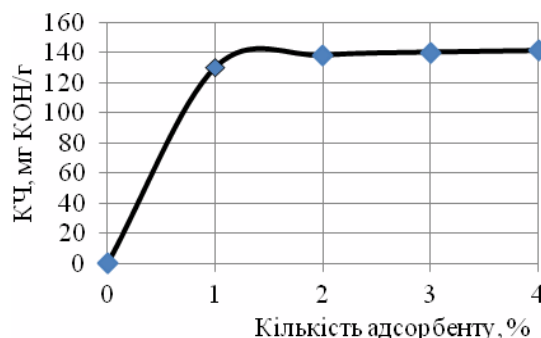


Рисунок 5 – Залежність зміни КЧ від кількості адсорбенту

У процесі одержання біопалива виділений з соапстоку нейтральний жир і жирні кислоти спочатку нагрівають до 60°C (для прискорення реакції), а потім в нього додається каталізатор і спирт. При застосуванні бутанолу утворюється бутиловий естер. Для прискорення реакції застосовується гетерогенний каталізатор Ферум (III) сульфат. Суміш певний час перемішується та відстоюється. Після відстоювання вона розшаровується, утворюючи біопаливо у верхньому шарі, потім шар мила та на дні залишається гліцерол. Гліцерол та шар мила згодом відокремлюються, а біопаливо промивається для видалення залишків мила, каталізатора та інших можливих домішок. Після промивань біопаливо осушується для видалення залишків води Магній сульфатом, осушувач видаляється простою фільтрацією. Вихід естерів жирних кислот становить близько 90%.

Біопаливо має колір меду, гліцерол – більш темного кольору. При підтримці температури близько 38°C гліцерол залишається в рідкому стані та легко видаляється знизу змішувача окремим відводом.

Якість отриманого продукту визначається, перш за все, візуально та перевіркою рН. На вигляд біодизель повинен виглядати як чиста соняшникова олія. Не допускається наявність ніяких суспензій, домішок, частинок або помутніння. Каламутність означає присутність води, яка видаляється нагріванням [10].

Під час дослідження параметрів одержаного біопалива встановлено, що для зменшення значення кислотного числа реакційних мас, а також для визначення впливу природи спирту на реакцію одержання естерів жирних кислот соапстоку краще застосовувати бутанол. При використанні етанолу (а не бутанолу) виникають проблеми при промиванні біопалива для видалення надлишків спирту, етанол формує стійку водну емульсію. Бутилові естери не втрачають своїх властивостей під час тривалого зберігання, в порівнянні з етиловими.

Використання бутанолу, по-перше, дозволяє зменшити температуру реакції, чинити її без використання надлишкового тиску, а, по-друге, дозволяє організувати процес з постійним видаленням реакційної води у вигляді азеотропної суміші з бутанолом. На рисунку 3 представлені залежності кислотних чисел реакційних мас, одержаних взаємодією бутанолу з жирними кислотами соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 5:1, температурі кипіння реакційної суміші 60°C та у присутності 15% мас. гетерогенного каталізатора Ферум (III) сульфату, від часу реакції. Для зменшення кінцевого значення кислотного числа реакційних мас проведені дослідження з використанням більшого мольного співвідношення реагентів бутанол: жирні кислоти соапстоку, а саме 10:1 (рис. 6).

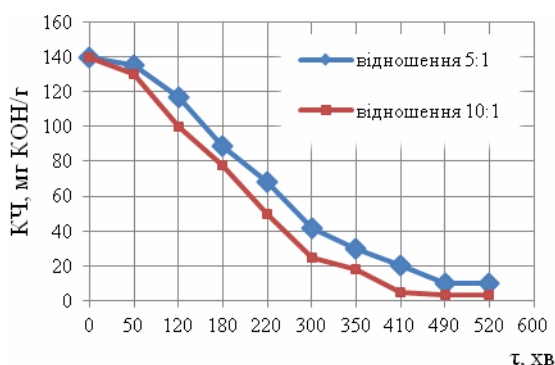


Рисунок 6 – Залежність кислотного числа реакційних мас, одержаних при взаємодії бутанолу та жирних кислот соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 5:1 та 10:1 в присутності 15% мас Ферум (III) сульфату.

Визначено (рис. 6), що збільшення мольного співвідношення реагентів зумовлює не тільки зменшення кінцевого значення кислотного числа до 4,1 мг КОН/г, а й спричиняє зменшення часу реакції з 8 до 7 годин.

Оскільки доведено, що збільшення мольного співвідношення реагентів дозволяє зменшити значення кінцевого кислотного числа, то в подальшому визначено його вплив на процес одержання бутілових естерів жирних кислот соапстоку. На рисунку 7 представлено вплив мольного співвідношення реагентів на значення кислотного числа реакційних сумішей. Встановлено (рис. 7), що підвищення мольного співвідношення реагентів до 20:1 дозволяє зменшити значення кислотного числа бутілових естерів жирних кислот до значень, менших 2 мг КОН/г, що дозволить перейти до наступних стадій одержання біопалива. Так, кінцеве кислотне число реакційної маси, одержаної при мольному співвідношенні реагентів 20:1 становить 0,7.

Одержані бутілові естери жирних кислот піддаються перегонці, в результаті чого одержують біодизельне паливо. Визначені фізико-хімічні характеристики отриманого біопалива, в порівнянні з діючими в Україні та Європі нормами, представлені в таблиці 1.

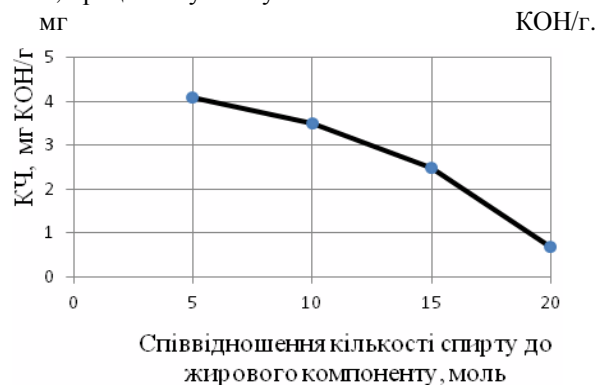


Рисунок 7 – Залежність кислотного числа реакційних мас від мольного співвідношення реагентів 20:1 у присутності 15% мас каталізатора Ферум (III) сульфату.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники біопалива

Показники	Отримане значення	Значення згідно з ДСТУ 6081:2009 та EN 14214
Масова частка естерів, %, не менше	90	96,5
Густина за температури 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	870	860-900
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не менше	123	120
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	0,7	0,5

Таким чином встановлено, що за дослідженими показниками біопаливо на основі соапстоку задовольняють вимогам діючих в Україні та Європі нормативним документам.

ВИСНОВКИ. Отримано наноадсорбент з соняшникового лушпиння, який застосовується для розкладання соапстоку. Виявлено, що під дією наноадсорбенту на соапсток, відбувається розклад мила на жирні кислоти й вилучення жирової фази, яку без додаткової обробки можна використовувати на технічні потреби.

Експериментальними дослідженнями процесу одержання естерів жирних кислот та низькомолекулярних спиртів доведено, що з соапстоку можливо одержувати біопаливо з загальним виходом близько 90%.

Встановлено основні технологічні параметри процесу одержання біопалива, а саме: температура реакційної суміші 60°C, кількість гетерогенного каталізатору Ферум (III) сульфату 15% мас., час реакції 6 годин, мольне співвідношення жирних кислот – бутанол 20:1.

Визначено фізико-хімічні характеристики біопалива та доведено, що одержаний продукт відпо-

відає вимогам нормативних документів на біопаливо, які діють в Україні та ЄС.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мироненко В.Г. Технології виробництва біодизеля // В.Г. Мироненко, В.О. Дубровін, В.М. Поліщук, С.В. Драгнев / курс лекцій для студ. сільськогосп. вищ. навч. закл. – К.: ХОЛТЕХ, 2009. –100 с.  
 2. Кудра Е. Итоги Международного конгресса «Биодизель – 2006» / Е. Кудра // Масла и жиры. – 2006. – № 12. – С. 14-16.  
 3. Schuchardt U. Transesterification of vegetable oils: a review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // J. Braz. Chem. Soc. – 1998. – № 1.– P. 199-210.  
 4. Садік М.Ш. Получение жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов с использованием соапстока // И.Н. Демидов, С.М. Шавкат / Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – №6/6 (60). –С. 53-56.  
 5. Поліщук В. М. Застосування біопалив для дизельних двигунів / В. М. Поліщук, С. В. Драгнев, І.І.

Убоженко, М. Ю. Павленко, О. В. Поліщук // Науковий вісник національного аграрного університету. – К.: НАУ, 2008. – №125. – 318 с.

6. Екологія. Виробництво біодизелю. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://autoeco.info/makebd.php>.

7. Щербаков А.О. Технологія переробки та використання вторинних матеріальних ресурсів / А.О. Щербаков – Тернопіль: «Астон» 1999. 292 с

8. СТ Шмандий В.М., Безденежних Л.А. Нечипоренко-Шабуніна Т.Г. Сокур М.І. Харламова О.В. // Вплив гранулометричного складу наноструктурованого адсорбенту на ефективність очистки стічних вод від нафтопродуктів – Вісник КрНУ. – Кременчук: КрНУ, 2012. – Вип. 2(73). – С.147-149.

9. ТУ Соапсток.10-04-92-80-91.

10. Безденежних Л. А. Спосіб вилучення жиру з соапстоку: Деклараційний патент на корисну модель UA 3821 7 C11B3/10 // Л. А Безденежних: Опубл. 15.12.2004. Бюл.№12.

RECEPTION BIOFUELS USING WASTE ALKALI REFINING SUNFLOWER OIL

L. Bezdyenyeznyh, N. Perfilova, T. Martynova, M. Sokur

Kremenchug National University Mykhailo Ostrogradskyi

vul. Pershotravneva, 20, 39600, Kremenchug, Ukraine. E-mail: [ecol@kdu.edu.ua](mailto:ecol@kdu.edu.ua)

The results of obtaining biofuels using waste alkali refining of sunflower oil – Soap. The simplest biofuel technology is cyclical, based on the reaction pereesteryfikatsiyi triglyceride vegetable oil with alcohol using an acid catalyst. The advantage of using a catalyst technology is relatively simple process, and hence the relatively low cost of processing line. Determined that the most effective use of technology for biofuels butyl alcohol, which facilitates washing the resulting biofuel can reduce the temperature of the reaction, do it without using excessive pressure, but also allows you to establish a process of continuous removal of the reaction water as azeotropic mixture of butanol. To remove the fat phase of Soap, it acted nanostructured adsorbent derived from sunflower husks. This will solve the problem of recycling waste oil and fat industry and the production of alternative fuels that will reduce the load on the air. Determined physicochemical parameters derived biofuels.

**Key words:** biofuels, pereesteryfikation, Soapstok, adsorbent.

REFERENCES

1. Myronenko V.G. Technologies biodiesel // V.G. Myronenko, V.A. Dubrovin, V. Polishchuk, S. Drahnnev (2009) / Lectures for students of agriculture. high. teach. bookmark. – К.: HOLTEH.  
 2. Kudra E. Proceedings International conference «Biodiesel engine – 2006» / E. Kudra (2006) // oils and fats. – no.12. – pp. 14–16.  
 3. Schuchardt U. Transesterification of vegetable oils: a review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas (1998) // J. Braz. Chem. Soc. – no.1.– pp. 199-210.  
 4. Sadik S.H. Technological developments of biofuels using waste products oil and fat products industry. / S.H. Sadik (2013) // Dissertation for the degree of Ph.D. – H.  
 5. Polishchuk, V. Application of bio-fuels for diesel engines / VM Polishchuk, S. V.Drahnnyev, I. Ubozhenko, M. Pavlenko, A. Polishchuk (2008) //

Scientific Bulletin of the National Agrarian University. – К.: НАУ, no.125.

6. Ecology / Volodymyr Dremov (2012) «Biodiesel» available at: <http://autoeco.info/makebd.php> (accessed September 18, 2013).

7. A.A. Shcherbakov Technology and the use of secondary material resources / A.A. Shcherbakov – Ternopil «Aston» 1999.

8. ST Shmandyy V.M., Bezdyenyeznyh L.A., Nechyporenko-Shabunina T.G., Sokur M.I., Kharlamova O.V. // The influence of grain size nanostруктурова aqueous adsorbent for wastewater treatment efficiency of oil – Herald KrNU. – Kremenchug: KrNU, 2012. – Vol. 2 (73). – pp.147-149.

9. Soapstok.10 TU-04-92-80-91.

10. Bezdyenyeznyh L.A. way of extracting oil from Soap: Patent for Utility Model UA 3821 7 C11B3/10 // L.A. Bezdyenyeznyh: Publ. 15.12.2004. Bull. no.12.