

УДК 662.756 (476+100)

*В.А. Головенко, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко*

## МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОТОЧНЫХ ЖИРОУЛОВИТЕЛЕЙ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В данной работе усовершенствовали методику утилизации жировых отходов путем переэтерификации их в метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). Для синтеза МЭЖК использовали жировые отходы Днепропетровского мясокомбината, количество которых достигает 20 т/сутки. В сырье определяли содержание влаги, количество свободных жирных кислот, которое характеризуется кислотным числом. Для определения выхода метиловых эфиров жирных кислот определяли количество жиров в отходах, которое характеризуется числом омыления. Образование эфиров из жира изучали, варьируя соотношение жир – спирт (метанол) в пределах 1:3–1:27, при этом время проведения реакции достигало 3-х часов, а температуру поддерживали в пределах 27–70°C, вплоть до кипения реакционной массы. Для ускорения процесса переэтерификации использовали гомогенный катализатор на основе гидроксида калия. Количество КОН варьировали в пределах 0,5–2 мас.% на массу жира с учетом кислотного числа последнего. Синтезированные метиловые эфиры жирных кислот по исследованным показателям соответствовали требованиям ДСТУ 6081:2009, при этом отличались невысоким содержанием свободных кислот и метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот. Повышенное содержание воды в эфирах объясняется повышенным содержанием воды в сырье.

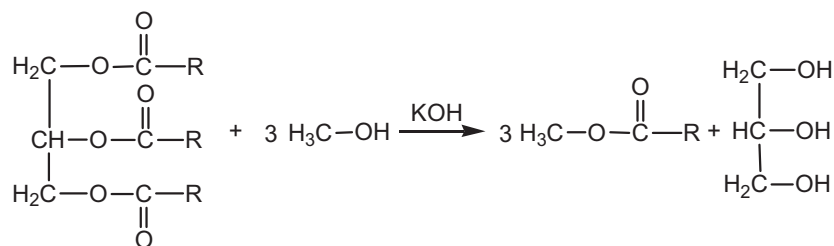
**Ключевые слова:** переэтерификация; жировые отходы; метиловые эфиры; жирные кислоты.

### *Введение*

Сточные воды производств пищевой промышленности (мясоперерабатывающих, рыбообработывающих, масложировых, молочных, кондитерских) содержат высокие концентрации различных жиров. Так, в жируловителях мясокомбината Днепропетровской области количество жировых отходов достигает 20 т/сутки. Неполная очистка стоков от жира приводит к загрязнению канализационных труб и коммуникаций, нарушению требований к сточным водам перед сбросом на городские очистные сооружения. При механической очистке стока с помощью проточных жируловителей суточный объем удаляемой в отходы жировой массы мо-

жет составлять от нескольких килограммов до нескольких тонн в зависимости от масштаба производства. Одним из перспективных путей утилизации жировых стоков является их переработка в топливо, в частности, путем получения эфиров жирных кислот реакцией переэтерификации изображенной на схеме при среднем значении  $R=272$  г/моль.

Настоящая работа была посвящена поиску эффективного способа ведения реакции переэтерификации обводненных жировых стоков с целью получения эфиров жирных кислот, отвечающих современным требованиям к биодизельным топливам.



Схема

**Методика эксперимента**

**Методика анализа сырья**

Содержание влаги в жировых отходах определяли нагреванием исследуемой пробы при  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до полного удаления влаги и летучих веществ и определением потери массы [1]. Определение кислотного числа проводили следующим образом: навеску жировых отходов растворяли в этиловом спирте и титровали присутствующие свободные жирные кислоты спиртовым раствором гидроксида калия [2].

Число омыления жировых отходов определяли следующим способом: навеску жировой массы в избытке спиртового раствора КОН кипятили с обратным холодильником в течение часа, не прореагировавшую щелочь оттитровали соляной кислотой [3]. Эфирное число определяли по разности между числом омыления и кислотным числом.

Для синтеза использовали метанол квалификации «х.ч.» (ГОСТ 6995) и гидроксид калия «х.ч.» (ГОСТ 24363).

**Методика получения метиловых эфиров жирных кислот**

Получение метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) проводили методом алкоголиза в присутствии катализатора КОН [4-6] без предварительной подготовки жировых отходов. При этом молярное соотношение жировые отходы: метанол варьировали в пределах от 1:3 до 1:27, а количество катализатора составляло, мас. %: 0, 0,5, 1, 1,5, 2 от массы жира. Время синтеза изменяли в интервале от 30 мин до 3 ч, а температуру – в пределах  $27-70^\circ\text{C}$  соответственно.

Для синтеза использовали трех-горлую колбу, реакцию вели при постоянном перемешивании под атмосферным давлением. Испаряющийся метанол при нагреве конденсировали с помощью холодильника для поддержания необходимого содержания спирта в реакционной смеси. По окончании реакции избыток метанола отгоняли с использованием дефлегматора. Учитывая разность плотностей глицерина (побочного продукта) и основного продукта реак-

ции – метилового эфира жирных кислот, их разделяли в делительной воронке. Наиболее эффективные условия проведения синтеза определяли по максимальному выходу метиловых эфиров жирных кислот из жировых отходов.

**Анализ МЭЖК**

Выход эфиров определяли после разделения реакционной смеси и очистки МЭЖК от глицерина и рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}} \cdot 100,$$

где  $\eta$  – выход МЭЖК, %;  $m_{\text{п}}$  – масса МЭЖК полученная в результате синтеза, г;  $m_{\text{т}}$  – масса МЭЖК, которая должна была получиться в результате переэтерификации триглицеридов по схеме.

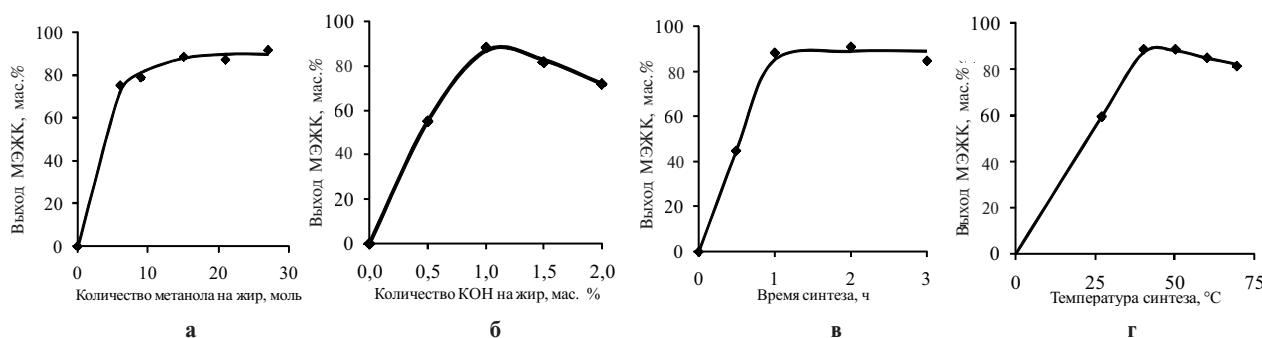
Массовые доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот в смеси МЭЖК определяли методом газовой хроматографии [7].

**Результаты и обсуждение**

Анализ жировых отходов показал, что содержание влаги и летучих веществ в них составляет 0,17%, температура плавления жира –  $39^\circ\text{C}$ , кислотное и эфирное числа – 2,9 и 67,3 мг КОН на г жира соответственно. Заниженное эфирное число свидетельствует о том, что доля жира в отходах мясокомбината составляет менее 100%.

На рисунке показан выход МЭЖК в зависимости от условий проведения синтеза.

Одним из важных факторов, определяющих ход и результат реакции получения МЭЖК, является мольное соотношение исходных компонентов. Поэтому в процессе исследований при постоянной массе жировых отходов постепенно увеличивали содержание спирта. Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением избытка спирта выход МЭЖК интенсивно растет, при этом максимум соответствует мольному отношению жировых отходов к метанолу, равному 1:15. Дальнейшее увеличение избытка метанола не приводит к существенному росту выхода эфиров (рисунок а).



Зависимость выхода МЭЖК: а – от содержания метанола (1% КОН, 2 ч,  $70^\circ\text{C}$ ); б – от содержания катализатора (15:1 – метанол:жир, 2 ч,  $70^\circ\text{C}$ ); в – от времени синтеза (15:1 – метанол:жир, 1% КОН,  $70^\circ\text{C}$ ); г – от температуры синтеза (15:1 – метанол:жир, 1% КОН, 1 ч)

Физико-химические показатели эфиров

Наименование показателя	ДСТУ 6081:2009	Синтезированный МЭЖК	Метод испытания
Плотность при 15 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup> , в пределах	860–900	862	ДСТУ ISO 12185
Кинематическая вязкость при температуре 40 <sup>0</sup> С, мм <sup>2</sup> /с, в пределах	3,5–5,0	4,2	EN ISO 3104
Массовая доля серы, мг/кг, не больше чем	10	0,46	ДСТУ ISO 20846
Массовая доля воды, мг/кг, не больше чем	500	2000	ДСТУ ISO 8534
Содержание механических примесей, %	отсутствуют	отсутствуют	ГОСТ 6370
Испытания на медной пластинке (3 ч при температуре 50 <sup>0</sup> С)	выдерживает	выдерживает	ГОСТ 6321
Кислотное число, мг КОН на г, не больше чем	0,50	0,15	ДСТУ 4350
Йодное число, г йода на 100 г, не больше чем	120	4,5	ДСТУ ISO 3961
Массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты, %, не больше чем	12,0	0,63	ДСТУ EN 14103

Влияние количества катализатора (гидроксида калия) на выход МЭЖК показано на рисунке б. Было установлено, что в отсутствие катализатора переэтерификация триглицеридов не происходит. При введении катализатора в количестве до 1% выход МЭЖК растет с увеличением содержания КОН в реакционной смеси. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не только не приводит к росту выхода МЭЖК, но и наоборот, незначительно снижает его. Подобное уменьшение выхода эфиров связано с ростом образования таких побочных продуктов синтеза, как калиевые соли жирных кислот в результате омыления нейтрального жира.

В течение первого часа синтеза выход МЭЖК интенсивно увеличивается, достигая максимального значения, а затем стабилизируется (рисунок в). Следовательно, дальнейшее увеличение времени процесса, не приводящее к росту выхода эфиров, нецелесообразно.

Влияние температуры синтеза на выход МЭЖК исследовали в пределах 27–70<sup>0</sup>С (рисунок г). Жировые отходы при комнатной температуре находились в твердом состоянии, однако после расплавления они не кристаллизовались (не густели) в течение длительного времени даже без подвода тепла. При минимальной температуре (27<sup>0</sup>С) синтез эфиров проводили следующим образом: предварительно растапливали жировые отходы и затем добавляли при перемешивании метанол с катализатором. Далее синтез вели без нагрева, фиксируя температуру реакционной массы. Максимальная температура синтеза ограничивалась кипением реакционной массы. Из представленных данных видно, что оптимальной температурой синтеза является 40–50<sup>0</sup>С. Экстремальная зависимость выхода МЭЖК от температуры синтеза обусловлена тем, что с повышением температуры реакционной смеси степень испарения метанола возрастает, что уменьшает его содержание в реакционной смеси.

Таким образом, наиболее приемлемыми условиями для переработки жировых отходов в МЭЖК являются: мольное соотношение жир:-метанол – 1:15; концентрация КОН – 1 мас.%; время проведения синтеза – 1 ч при температуре 40–50<sup>0</sup>С.

Полученная смесь эфиров из жировых отходов была исследована на соответствие ДСТУ 6081:2009 (табл. 1) [8].

Из приведенных данных видно, что синтезированные МЭЖК по исследованным показателям соответствуют требованиям ДСТУ 6081:2009 к биодизельным топливам. Особенно следует отметить невысокое кислотное число, что свидетельствует о низком содержании свободных жирных кислот. Низкое йодное число обусловлено небольшим содержанием метиловых эфиров линоленовой (0,63%), линолевой (3,99%) и пальмитолеиновой (2,99%) кислот (табл. 2), что характеризует его высокую стабиль-

Таблица 2

Содержание эфиров различных кислот в смеси МЭЖК

Тип жирной кислоты	Содержание МЭЖК, %
C <sub>8:0</sub>	0,2314
C <sub>10:0</sub>	1,3791
C <sub>10:1</sub>	0,0662
C <sub>12:0</sub>	0,1724
C <sub>14:0</sub>	1,7126
C <sub>15:0</sub>	0,7722
C <sub>16:0</sub>	27,4762
C <sub>16:1</sub>	2,9898
C <sub>17:0</sub>	0,3379
C <sub>18:0</sub>	17,9883
C <sub>18:1</sub>	39,9463
C <sub>18:2</sub>	3,9925
C <sub>18:3</sub>	0,6327
C <sub>20:0</sub>	0,7915
C <sub>20:1</sub>	1,3787
C <sub>24:0</sub>	0,1322

ность. Недостатком полученного продукта является высокое содержание воды, что обусловлено высоким содержанием воды в сырье. Данный недостаток можно устранить предварительной просушкой жировых отходов перед синтезом.

### Выводы

Разработана методика получения МЭЖК из жировых отходов проточных жируловителей, позволившая получить высокий выход целевого продукта 88,5%.

Синтезированные МЭЖК по ряду физико-химических показателей удовлетворяют требованиям ДОСТУ ДСТУ 6081:2009 к биодизельным топливам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДСТУ ISO 662:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту вологих та летких речовин. — К.: Національний стандарт України, 2005.
2. ДСТУ ISO 660:2009. Жири тваринні та рослинні й олії. Метод визначення кислотного числа та кислотності. — К.: Національний стандарт України, 2010.
3. ДСТУ ISO 3657:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення числа омилення. — К.: Національний стандарт України, 2005.
4. Черваков О.В., Филінська Т.Г., Копитон В.О. Способи переестерифікації жиросодержащого сиров'язь методом алкоголізу // *Вопр. хімії і хім. технології*. — 2009. — № 4. — С.72-79.
5. Biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycled process / A.B.M.S. Hossain, A. Nasrullah Boyce, A. Salleh, S. Chandran // *African Journal of Biotechnology*. — 2010. — Vol.9(27). — P.4233-4240.
6. Refaat A.A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* — 2010. — № 7 (1). — P.183-213.
7. ДСТУ EN 14103:2009. Похідні жирів та олій. Метиллові ефіри жирних кислот (МЕЖК). Метод визначення вмісту ефіру та метилового ефіру ліноленової кислоти. — К.: Національний стандарт України, 2010.
8. ДСТУ 6081:2009. Ефіри метиллові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. — К.: Національний стандарт України, 2010.

Поступила в редакцію 9.04.2015

### THE RECOVERY METHOD FOR WASTE OF FLOW GREASE-TRAP

V.A. Goloenko, N.L. Gurevina, L.A. Snezhko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The method of recycling of fat wastes is improved in this work by their transesterification into the fatty acid methyl esters. The fats wastes of meat-packing plants were used for the synthesis of fatty acid methyl esters. The amount of such fats arrives 20 tons a day in Dnepropetrovsk's region. The contents of moisture and free fat acids were determined in raw material, they being characterized by acid number. For the determination of fatty acid methyl esters output, the amount of fats in wastes was also determined, which is characterized by the saponification number. The production of esters from fat was studied by varying the ratio «fat:alcohol (methanol)» in the range of 1:3 to 1:27. The reaction time reached 3 hours. The effect of temperature on the reaction was studied in the range from room temperature to boiling point of the reaction mass (i.e. 27–70 °C). To accelerate the process of transesterification, a homogeneous alkaline catalyst KOH was used. The amount of potassium hydroxide was varied in the range of 0.5 to 2 wt. % on the fat weight taking into account the acid number of the fat. The synthesized fatty acid methyl esters meet the requirements of the national standard of Ukraine (DSTU 6081:2009) as concerns the characteristics under study. At the same time, they was characterised by a low content of free fatty acids and unsaturated fatty acids methyl esters. An enhanced content of water in esters may be explained by increased water content in raw material.

**Keywords:** transesterification; waste fat; methyl esters; fatty acid.

### REFERENCES

1. DSTU ISO 662:2004, *Zhyry tvarynni i roslynni ta olii. Vyznachennia vmistu volokykh ta letkykh rehovyn* [Animal and vegetable fats and oils. Determination of moisture and volatile matter substances]. Derzhspozhyvstandart, National standard of Ukraine, Kyiv, 2005. (in Ukrainian).
2. DSTU ISO 660:2009, *Zhyry tvarynni ta roslynni i olii. Metod vyznachennja kyslotnogo chysla ta kyslotnosti* [Animal and vegetable fats and oils. The method of the determination of the acid number and acidity]. Derzhspozhyvstandart, National standard of Ukraine, Kyiv, 2010. (in Ukrainian).
3. DSTU ISO 3657:2004, *Zhyry tvarynni i roslynni ta olii. Vyznachennja chysla omylennja* [Animal and vegetable fats and oils. Determination of the saponification number]. Derzhspozhyvstandart, National standard of Ukraine, Kyiv, 2005. (in Ukrainian).
4. Chervakov O.V., Filinskaja T.G., Kopiton V.O. Spособы переестерифікації жиросодержащого сиров'язь методом алкоголізу [The methods of the transesterification of feedstock containing fat by alcoholysis]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2009, vol. 4, pp. 72-79. (in Russian).
5. Hossain A.B.M.S., Nasrullah Boyce A., Salleh A., Chandran S. Biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycled process. *African Journal of Biotechnology*, 2010, vol. 9(27), pp. 4233-4240.
6. Refaat A.A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *International Journal of Environmental Science Technology*, 2010, no. 7(1), pp. 183-213.
7. DSTU EN 14103:2009, *Pokhidni zhyriv ta olij. Metylovi efiry zhyrnyh kyslot (MEZhK). Metod vyznachennja vmistu efiru ta metylvogo efiru linolenovoi' kysloty* [Derivatives of fats and oils. Methyl esters of fatty acids (MEFA). The method of the determination of ether and linolenic acid methyl ester content]. Derzhspozhyvstandart, National standard of Ukraine, Kyiv, 2010. (in Ukrainian).
8. DSTU 6081:2009, *Efiry metylvovi zhyrnyh kyslot olij i zhyriv dl'a dyzel'nyh dvyguniv* [Methyl esters of fatty acids of oils and fats for diesel engines]. Derzhspozhyvstandart, National standard of Ukraine, Kyiv, 2010. (in Ukrainian).