МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Омельченко Юлія Євгенівна

УДК 665.36

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ВОСКІВ ІЗ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ ОЛІЙНО-ЖИРОВОЇ ГАЛУЗІ

Спеціальність 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Демидов Ігор Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології жирів
та продуктів бродіння

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Носенко Тамара Тихонівна,
Національний університет харчових
технологій, м. Київ,
завідувач кафедри технології жирів та
парфумерно-косметичних продуктів

кандидат технічних наук
Філінська Тетяна Геннадіївна,
Державного вищого навчального закладу
«Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро,
доцент кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук

Захист відбудеться _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розіслано _____2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Арутюнян Т.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема розробки і впровадження нових високоефективних екологічно чистих виробництв й технологій є актуальним напрямком для всіх галузей промисловості. Олійно-жирова галузь в Україні є однією з основних галузей харчової промисловості з постійно зростаючими обсягами виробництва і відповідною кількістю відходів виробництва. Нераціональна переробка та утилізація відходів олійно-жирової галузі з кожним роком знижує рентабельність виробництва і погіршує екологічний фон у країні. Для вирішення проблеми необхідно удосконалити виробництво з метою переходу на маловідходні та безвідходні технології.

Технологія рафінування є багатостадійним процесом очищення олій та жирів від супутніх речовин, домішок, природних та техногенних екотоксикантів. Виморожування (вінтеризація) є однією зі стадій цього процесу, яку здійснюють з метою видалення воскоподібних речовин, наявність яких впливає на фізико-хімічні та органолептичні показники товарної соняшникової олії. Однак, технологічні способи вінтеризації, незважаючи на свою ефективність, характеризуються значними втратами олій та жирів і великою кількістю відходів – відпрацьованого фільтрувального порошку, який важко утилізувати.

У зв'язку з цим, розробка раціональної технології переробки вторинних продуктів стадії вінтеризації, яка дозволить отримати високоякісні воски, зменшити втрати олії і збільшити рентабельність виробництва за рахунок рециркуляції фільтрувального порошку є актуальним науковим завданням, яке вирішує дисертаційна робота.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» в межах держбюджетної науково-дослідної роботи НАН України: «Дослідження можливості отримання воску рослинного з вторинних продуктів олійно-жирової галузі» (ДР № 0116U000087), де здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів роботи.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування і удосконалення технології вилучення восків із вторинних продуктів олійно-жирової галузі, яка забезпечить підвищення рентабельності виробництва за рахунок отримання товарного продукту – восків, а також повернення захопленої осадом олії та відновленого фільтрувального порошку в цикл рафінації.

Для досягнення зазначеної мети поставлено такі задачі:

1. На основі аналізу науково-технічної літератури і патентної інформації сформулювати робочу гіпотезу про можливість отримання товарного продукту – восків з вторинних продуктів стадії виморожування за допомогою екстракції розчинниками;

2. Експериментально визначити вплив обраних розчинників (гексану та сивушної олії) на ступінь вилучення восків із відпрацьованого фільтрувального порошку і на основі експериментальних даних встановити раціональні технологічні параметри методом апроксимаційного моделювання;

3. Експериментально визначити фізико-хімічні показники восків і відновленого фільтрувального порошку;

4. Експериментально довести можливість вилучення восків із відпрацьованого фільтрувального порошку шляхом каталітичного алкоголізу ацилгліцеролів за участю сильних протонних каталізаторів (алкилбензолсульфокислоти та концентрованої сірчаної кислоти);

5. Встановити технологічні параметри одержання етилових ефірів жирних кислот, вилучення восків з використанням реакції алкоголізу олії і вплив обраних каталізаторів на ступінь такого вилучення;

Об'єкт дослідження – технологія вилучення восків і олії з вторинних продуктів олійно-жирової галузі та регенерація відпрацьованого перліту.

Предмет дослідження – технологічні параметри вилучення восків і олії з вторинних продуктів стадії виморожування рослинної олії екстрагуванням гексаном і сивушною олією та каталітичним алкоголізом; якісні показники восків, вилученої олії і відновленого фільтрувального порошку.

Методи дослідження. Фізико-хімічні показники продуктів вилучення відпрацьованого фільтрувального порошку визначено за стандартними методиками олійно-жирової галузі: кислотне число за ДСТУ ISO 660, пероксидне число за ДСТУ ISO 3960, число омилення за ДСТУ ISO 3657, йодне число за ДСТУ ISO 3961, температура плавлення за ДСТУ ISO 6321. Склад восків і етилових ефірів жирних кислот встановлено за допомогою методу газорідинної хроматографії на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890. Планування експерименту, обробку експериментальних даних здійснено з використанням програмних пакетів.

Наукова новизна одержаних результатів:

– вперше експериментально визначено, що речовини ліпідної природи екстрагуються з поверхні фільтрувального порошку сумішшю спиртів C_3–C_5 (сивушна олія) – відходів виробництва етанолу, та гексаном (нефрасом) понад 98 %, також з'ясовано що сивушна олія є кращим екстрагентом в порівняні з гексаном;

– вперше встановлено, що воски соняшникові можуть бути відокремлені від олії соняшникової шляхом їх кристалізації з розчинів у гексані (нефрасі) або сивушній олії при температурі 15 °С – 20 °С та співвідношенні суміш олія – воск : розчинник 1 : 3 з виходом понад 91 % (нефрас) і 98 % (сивушна олія);

– вперше визначено, що етаноліз соняшникової олії з утворенням етилових ефірів соняшникової олії, моноацилгліцеролів, діацилгліцеролів може відбуватися прямо на поверхні фільтрувального порошку, а воски в цих умовах не реагують з етанолом. Утворена реакційна суміш є екстрагентом для восків, які за її допомогою можуть бути вилучені з фільтрувального порошку, та відокремлені з цієї суміші шляхом кристалізації.

Практичне значення одержаних результатів для олійно-жирової галузі полягає в удосконаленні технології вилучення восків і олії із вторинних продуктів стадії виморожування екстракцією гексаном або сивушною олією.

Запропоновано нову технологію вилучення восків із вторинних продуктів олійно-жирової галузі шляхом алкоголізу (етанолізу), що дозволяє в значній мірі знизити загальні втрати олії та зменшити витрати фільтрувального порошку в ході процесу рафінування, отримати воски та етилові ефіри жирних кислот, як товарний продукт.

Результати дисертаційної роботи випробувані:

1. На підприємстві ООО «КомплексММК» (м. Харків), щодо вилучення восків із відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням нефрасом в дослідно-промислових умовах ,за умови партії 1 т відпрацьованого фільтрувального порошку. Експериментально встановлено, що застосування запропонованої технології дозволяє отримати воски соняшникові та зменшити витрати олії та фільтрувального порошку (акт про впровадження від 10.10.2016 р).

2. На підприємстві ООО «СБПМ» (м. Київ) розроблена технологія вилучення восків з вторинних продуктів стадії виморожування після успішно проведених промислових випробувань буде впроваджена до кінця 2017 року (акт про впровадження від 17.04.2017 р).

3. На розроблену технологію подана заявка на патент України (№ а201602903).

4. В навчальному процесі кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» під час викладання дисциплін «Технологія галузі» та «Сучасні напрями розвитку технології переробки жирів», у курсовому та дипломному проектуванні, а також науково-дослідній роботі студентів зі спеціальності 8.(7.)05170102 – «Технологія жирів і жирозамінників» (акт про впровадження від 01.03.2016 р).

Особистий внесок здобувача. Усі положення і результати, винесені на захист у дисертаційній роботі, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, їх реалізація, особиста участь в обробці результатів. Постановка мети і задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем разом з науковим керівником. На основі аналізу науково-технічної літератури здобувачем систематизовано дані щодо існуючих технологій виморожування олії та жирів, способів переробки відпрацьованого фільтрувального порошку, виявлення переваг і недоліків цих технологій; експериментальне підтвердження робочої гіпотези про можливість вилучення воскоподібних речовин з відпрацьованого фільтрувального порошку і перетворення їх у товарний продукт; встановлення раціональних технологічних параметрів вилучення восків за запропонованими технологіями; визначення фізико-хімічних показників продуктів переробки відпрацьованого фільтрувального порошку, отриманих за запропонованими технологіями, узагальнення результатів і формулювання основних висновків. Внесок автора в роботи, опубліковані в співавторстві, полягає в реалізації досліджень, безпосередній участі в аналізі та інтерпретації даних, підготовці публікацій і проведенні дослідно-промислових випробувань.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи представлені на: XXII, XXIII, XIX Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2014, 2015, 2016); VIII, IX Міжнародних конференціях «Масложирова галузь: технології і ринок» (Київ, 2015, 2016).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 10 наукових роботах, з яких: 4 статті – у наукових фахових виданнях України, 1 – у закордонних наукових виданні, 5 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації на двох мовах, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 159 сторінки; з них 22 рисунків по тексту, 2 рисунок на 2 окремій сторінці; 16 таблиць по тексту; список з 139 найменувань використаних джерел на 15 сторінках; 7 додатків на 27 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність обраної тематики дисертаційної роботи, сформульовано її мету і задачі, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи і публікацій, зазначений особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічних і патентних джерел інформації про склад, властивості і способи вилучення воску з рослинної олії. Вказано особливості існуючих технологій кристалізації восків та їх недоліки: утворення вторинного продукту - відпрацьованого фільтрувального порошку, який створює проблеми з його переробки, зберігання і утилізації. Показано способи переробки відпрацьованого фільтрувального порошку і області застосування восків у промисловості, а також визначено, що недоліки пропонованих способів розділенням пов'язані з неповним відокремленням відпрацьованого фільтрувального порошку і складністю апаратурного оформлення процесу, що призводить до неефективності розподілу вторинного продукту. Сформульовано робочу гіпотезу про виділення воску з вторинного продукту стадії виморожування екстрагуванням гексаном і сивушною олією і каталітичним алкоголізом, яка дозволяє отримати товарний продукт – воски, а також повернення соняшникової олії і фільтрувального порошку в цикл рафінації.

На основі аналізу науково-технічних і патентних даних обрані основні напрямки дисертаційних досліджень.

У **другому розділі** представлена загальна схема дисертаційного дослідження (рис. 1), яка визначає основні етапи розробки технології добування воску з вторинних продуктів масложирової галузі.

Наведено характеристики сировини та допоміжних матеріалів, що використано в роботі, описано методики проведення експериментальних досліджень, методи аналізу отриманих продуктів, алгоритми обробки експериментальних даних, зазначено використане обладнання.

Число омилення, кислотне число, пероксидне число, йодне число в восках визначали згідно ДСТУ ISO 3657, ДСТУ ISO 660, ДСТУ ISO 3960, ДСТУ ISO 3961 відповідно. Температури плавлення і кристалізації визначено згідно ДСТУ 6321 та методом диференціальної калориметрії. Склад восків і етилових ефірів жирних кислот встановлено за допомогою методу газорідинної хроматографії (на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890). Для планування експерименту обробки експериментальних даних застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів.

Рисунок 1 – Загальна схема дисертаційного дослідження

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень щодо розробки науково обґрунтованої технології вилучення восків екстрагуванням з використанням розчинників – гексану та сивушної олії. Зазначено переваги запропонованих розчинників: доступність, ефективність та вирішення проблеми утилізації відходу спиртового виробництва – сивушної олії.

В Україні в загальному обсязі виробництва і перероблляння олійних культур соняшник займає понад 90 % з вмістом восків близько 0,03 – 0,4 %. Вилучення восків у процесі рафінування відбувається на стадії виморожування з утворенням важко утилізованого вторинного продукту з достатньо великим вмістом ліпідів. Тому, як сировину для проведення пробного екстрагування і виморожування восків, обрано відпрацьований фільтрувальний порошок із загальним вмістом ліпідів 54%.

Залежність виходу ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку під час екстрагування гексаном та сивушною олією від тривалості процесу представлені на рис. 2 і рис. 3. Попередні досліди з екстрагування проводили при загальному масовому співвідношенні – ліпідна частина відпрацьованого фільтрувального порошку : розчинник (на трьох ступенях екстрагування) – 1 : 4 і температурі кипіння розчинників, за рахунок чого відбувалося природне перемішування суміші.

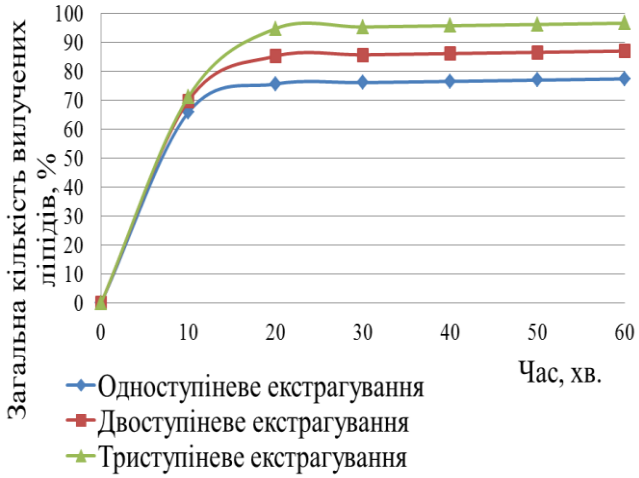

Рисунок 2 – Залежність виходу ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку гексаном від тривалості процесу

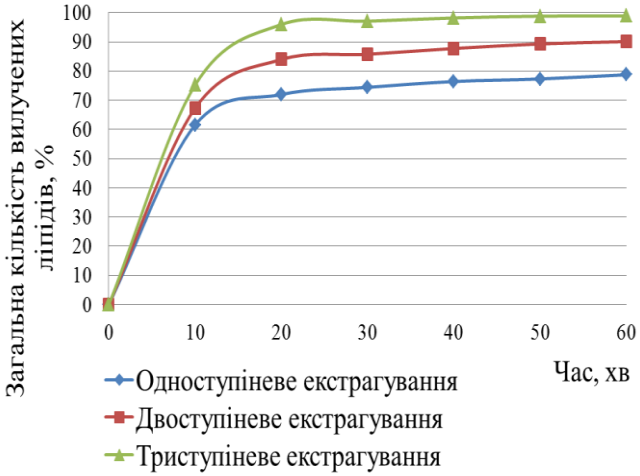

Рисунок 3 – Залежність виходу ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку сивушною олією від тривалості процесу

Результати дослідження доводять можливість використання гексану і сивушної олії для екстрагування ліпідів контактним методом з виходом ліпідів понад 97% від загального вмісту їх у відпрацьованому фільтрувальному порошку.

Залежність виходу восків при кристалізації їх з розчинника від кількості ступенів екстракції представлені на рис. 4 і рис. 5. Попередні досліди з кристалізації проводили при загальному співвідношенні (за масою) ліпідна частина: розчинник після трьох ступенів екстрагування - 1: 4, тривалості процесу 12 год.

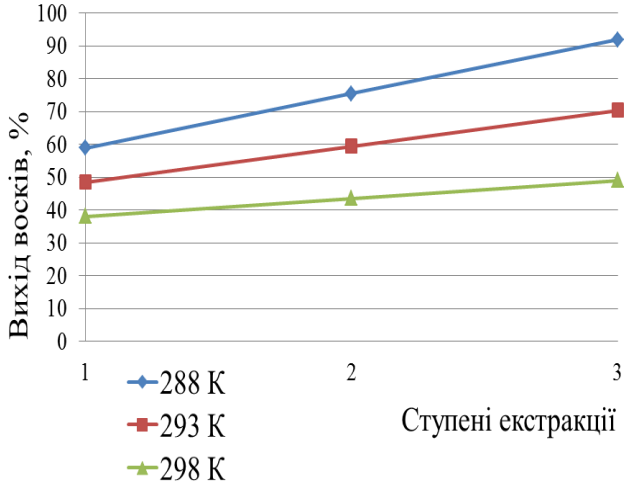

Рисунок 4 – Залежність виходу воску кристалізацією з місцели від ступенів екстракції (розчинник - гексан)

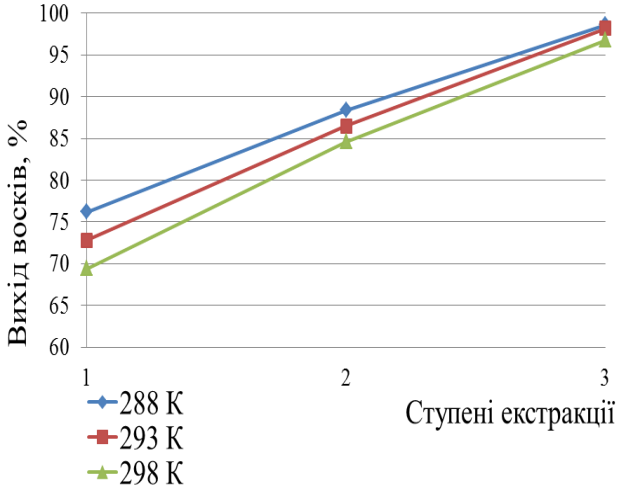

Рисунок 5 – Залежність виходу воску кристалізацією з місцели від ступенів екстракції (розчинник - сивушна олія)

За даними експерименту можна зробити висновок про можливість проведення кристалізації восків з місцели з виходом восків 91,9 % і 98,6 % відповідно для гексана і сивушної олії.

Для визначення раціональних технологічних параметрів вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням гексаном та сивушною олією, з подальшою кристалізацію восків з цих розчинів створено адекватні реальним перетворенням апроксимаційні поліноми, які одержано за планом повного факторного експерименту ($N = 2^3$) з двома паралельними дослідами з використанням програмного пакету MathCAD.

Найбільш важливими факторами, які впливають на вилучення восків є кількість ступенів екстрагування (n), гідромодуль (Г), тривалість процесу екстрагування (τ, хв) та температура кристалізації (t, °С), тому досліджуваними факторами обрано саме ці параметри. Повноту проходження екстрагування ліпідів гексаном та сивушною олією оцінювали за залишковою олійністю (М, %), а виморожування – за виходом восків (В, %).

На основі одержаних експериментальних даних отримано регресійні залежності:

– залежність залишкової олійності відпрацьованого фільтрувального порошку (М, %) під час екстрагування гексаном від кількості ступенів екстрагування (n), гідромодуля (Г), тривалості процесу екстрагування (τ, хв)

$$M = 28 - 7{,}3 \cdot n - 2{,}8 \cdot Г + 0{,}11 \cdot \tau + 0{,}59 \cdot n \cdot Г - 0{,}038 \cdot n \cdot \tau; \quad (1)$$

– залежність залишкової олійності відпрацьованого фільтрувального порошку (М, %) під час екстрагування сивушною олією від кількості ступенів екстрагування (n), гідромодуля (Г), тривалості процесу екстрагування (τ, хв)

$$M = 32 - 9{,}4 \cdot n - 1{,}6 \cdot Г - 0{,}12 \cdot \tau + 0{,}37 \cdot n \cdot Г + 0{,}032 \cdot n \cdot \tau; \quad (2)$$

– залежність виходу восків (В, %) під час кристалізації з розчину в гексані від кількості ступенів екстрагування (n), гідромодуля (Г), температури виморожування (t, °С)

$$B = 45 + 39 \cdot n + 4{,}1 \cdot Г - 0{,}36 \cdot t - 2{,}0 \cdot n \cdot Г - 1{,}1 \cdot n \cdot t - 1{,}1 \cdot Г \cdot t; \quad (3)$$

– залежність виходу восків (В, %) під час кристалізації з розчина в сивушної олії від кількості ступенів екстрагування (n), гідромодуля (Г), температури виморожування (t, °С)

$$B = 71 + 13 \cdot n + 3{,}2 \cdot Г - 1{,}7\ t - 2{,}2 \cdot n \cdot Г + 0{,}34 \cdot n \cdot t + 0{,}2 \cdot Г \cdot t. \quad (4)$$

Перевірка значущості коефіцієнтів, що проводили за критерієм Ст'юдента з використанням двох паралельних дослідів, підтвердила значимість представлених у поліномах (1–4) коефіцієнтів отриманих рівнянь. Перевірка адекватності рівнянь здійснювалася з використанням критерію Фішера.

Однак, на вибір раціональних технологічних параметрів для отримання якісного продукту впливає не тільки вихід воску, а ще його якісні показники - перш за все температура плавлення. Залежність температури плавлення восків від температури процесу кристалізації представлена на рис. 6

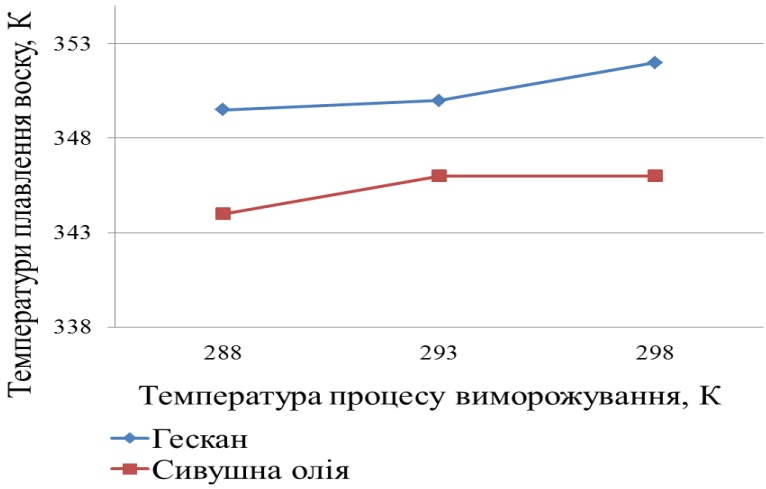

Рисунок 6 – Залежність температури плавлення восків від температури процесу кристалізації.

На основі залежностей (1), (2) та додатковими експериментальними дослідженнями визначено, що для одержання відпрацьованого фільтрувального порошку з залишковою олійністю < 2 % під час екстрагування гексаном та сивушною олією раціонально підтримувати наступні технологічні параметри: гідромодуль – 1 : 3, кількість ступенів екстрагування – три, час перебігу екстрагування – 30 хв.

На основі залежностей (2), (3) та рис. 6 визначено, що для одержання восків з виходом більше 91 – 98 % під час кристалізації з розчинів, у гексані та сивушної олії раціонально підтримувати наступні технологічні умови: температура виморожування – 15 – 20 °С, гідромодуль – 1 : 3, кількість ступенів екстрагування – три, час перебігу екстрагування – 30 хв, відповідно для гексану та сивушної олії.

Після вилучення ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням отриманий регенерований фільтрувальний порошок із залишковою олійністю менше 2 %, який придатний до наступного використання і не призводить до збільшення кисневмісних речовин (пероксидне число, кислотне число) в соняшниковій олії.

Хроматографічними дослідженнями встановлено, що склад одержаних восків після вилучення з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням і кристалізацією з гексану та сивушної олії змінюється незначно. Порівняльна характеристика якісних показників восків, отриманих кристалізацією з розчину гексану і сивушної олії, з промисловими аналогами представлена в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика якісних показників восків отриманих виморожуванням з розчину гексану і сивушної олії, з промисловими аналогами

Показники	Воски вилучені гексаном	Воски вилучені сивушною олією	Бджо-линий воск	Воск отриманий з лузги насіння соняшника
Кислотне число, мг КОН/г	7,0	10,0	17,0-21,0	2,0-17,0
Число омилення, мг КОН/г	109,0	112,0	85,0-101,0	100,0-117,0
Ефірне число, мг КОН/г	102,0	107,0	71,0-83,0	98,0-107,0
Йодне число, г йоду в 100 г воску	8,0	15,0	9,0-20,0	110,0-124,0
Температура плавлення, ºС	79,2	73,5	63,0-69,0	65,0-70,0
Температура кристалізації, ºС	72,9	70,2	60,0-63,0	70,0-73,0

Отримані експериментальні дані дослідження довели можливість вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку з використанням як розчинників гексана і сивушної олії. Представлена технологія дозволяє знизити втрати олії і зменшити витрати фільтрувального порошку в процесі рафінування, а також отримати товарний цінній продукт – воск.

У **четвертому** розділі представлено результати експериментальних досліджень щодо розробки науково обґрунтованої технології вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку реакцією етанолізу з використанням як каталізатори алкилбензолсульфокислоти і концентровану сірчану кислоту.

Процес етанолізу ацилгліцеролів олії проведено на поверхні відпрацьованого фільтрувального порошку при гідромодулі 1 : 15, як каталізатори застосовані алкилбензолсульфокислота і концентрована сірчана кислота в кількості 3 % від загальної кількості ліпідів, що містяться у відпрацьованому фільтрувальному порошку. Реакція проведена при інтенсивному перемішуванні і температурі кипіння реакційної суміші. Хроматографічними дослідженнями встановлено компонентний склад продуктів етанолізу ацилгліцеролів через певний час.

Залежність компонентного складу продуктів реакції етанолізу від тривалості реакції представлена на рис. 7, рис. 8.

Отримані результати свідчать про те, що доцільно проводити процес етанолізу протягом 12 годин. При такій тривалості процесу етанолізу досягається максимальне глибина розщеплення триацилгліцеролів менше 0,8 % і 0 %, а вихід етилових ефірів жирних кислот більше 83 % і 87 % відповідно для алкилбензолсульфокислоти і концентрованої сірчаної кислоти.

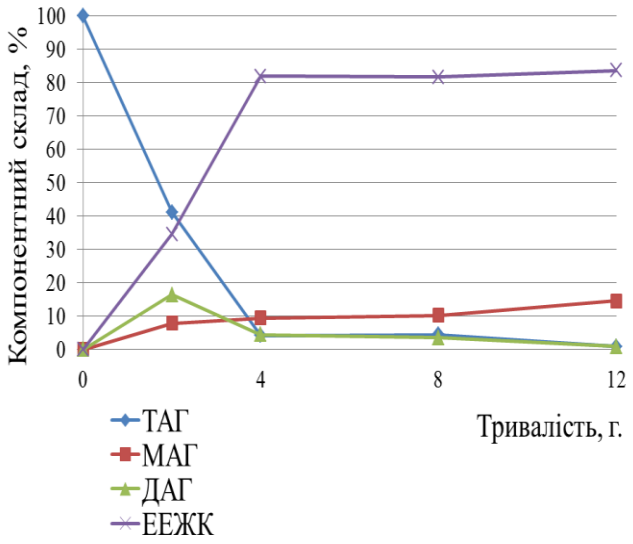

Рисунок 7 – Залежність компонентного складу продуктів реакції етанолізу із застосуванням алкилбензолсульфокислота від тривалості реакції

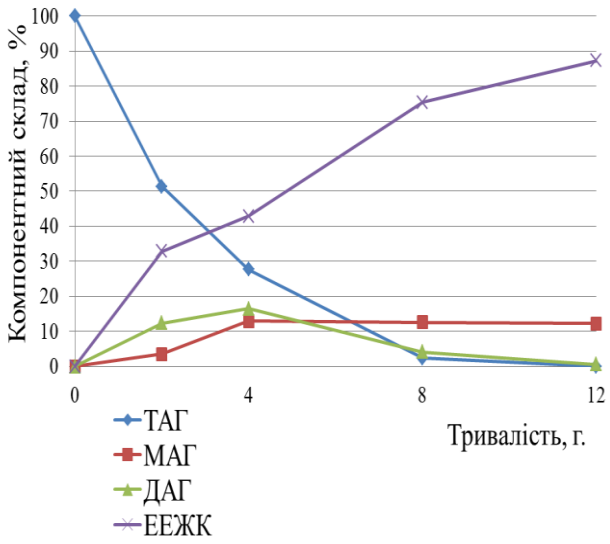

Рисунок 8 – Залежність компонентного складу продуктів реакції етанолізу із застосуванням концентрованої сірчаної кислоти від тривалості реакції

Кристалізацію проводили при температурі кристалізації від 15 ºС до 25 ºС і тривалості процесу 12 год. Залежність виходу воску кристалізацією з реакційної маси і температури плавлення воску від температури процесу представлені на рис. 9, рис. 10.

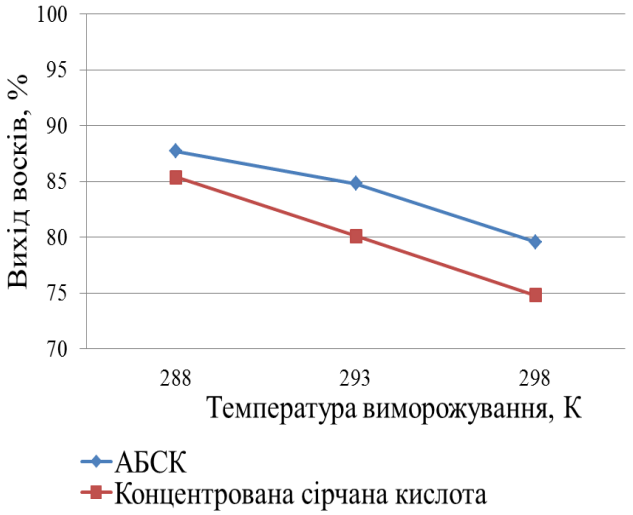

Рисунок 9 – Залежність виходу воску кристалізацією з реакційної маси від температури процесу

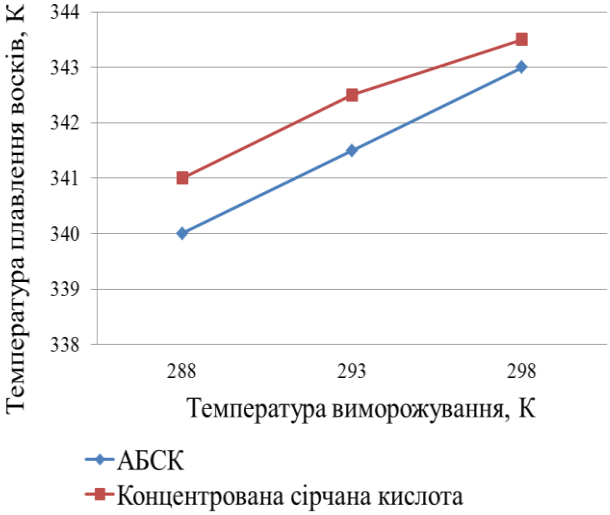

Рисунок 10 – Залежність температури плавлення воску від температури процесу

Аналіз даних свідчить про те, що при температурі кристалізації 15 °С для обох каталізаторів досягається максимальний вихід воску більше 85 %, проте за даних умов температура плавлення знижується більше 68 °С, що обумовлено максимальною кристалізацією низкоплавких фракцій восків.

На підставі результатів дослідження встановлено, що для виділення воску з відпрацьованого фільтрувального порошку реакцією каталітичного етанолізу необхідно дотримуватися наступних технологічних умов: концентрація каталізатора – 3% від ліпідної частини відпрацьованого фільтрувального порошку; гідромодуль при реакції етанолізу – 1 : 15; тривалість реакції етанолізу і процесу кристалізації – 12 год ; температура процесу кристалізації – 25 °С.

У регенерованому фільтрувальному порошку, отриманому після проведення реакції етанолізу, експериментально визначена залишкова олійність, яка склала 4,8 % і 1,9 % для алкилбензолсульфокислоти і концентрованої сірчаної кислоти відповідно. Також отриманий фільтрувальний порошок придатний до наступного використання і не призводить до збільшення кисневмісних речовин (пероксидне число, кислотне число) в соняшниковій олії.

Після виділення воску з реакційної маси реакцією етанолізу за допомогою хроматографічних досліджень встановлено, що в складі отриманих восків скорочується концентрація високоплавких фракції восків для обох каталізаторів. Порівняльна характеристика якісних показників восків отриманих виморожуванням з реакційної маси при 15 °С з бджолиним воском представлена в табл. 2.

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика отриманих восків з бджолиним воском

Показники	Воск отриманний з використанням як каталізатора АБСК	Воск отриманний з використанням як каталізатора концентрованої сірчаної кислоти	Бжолинний воск
Кислотне число, мг КОН/г	11,0	14,0	17,0-21,0
Число омилення, мг КОН/г	103,0	110,0	85,0-101,0
Ефірне число, мг КОН/г	92,0	96,0	71,0-83,0
Йодне число, г йоду в 100 г воску	9,0	17,0	9,0-20,0
Температура плавлення, ºС	67,0	68,0	63,0-69,0
Температура кристалізації, ºС	65,9	66,2	60-63

Проведені дослідження довели можливість виділення воску з відпрацьованого фільтрувального порошку реакцією етанолізу з отриманням фільтрувального порошку придатного для повторного застосування, етилових ефірів жирних кислот, моноацилгліцеролів, диацилгліцеролів і товарного продукту – восків.

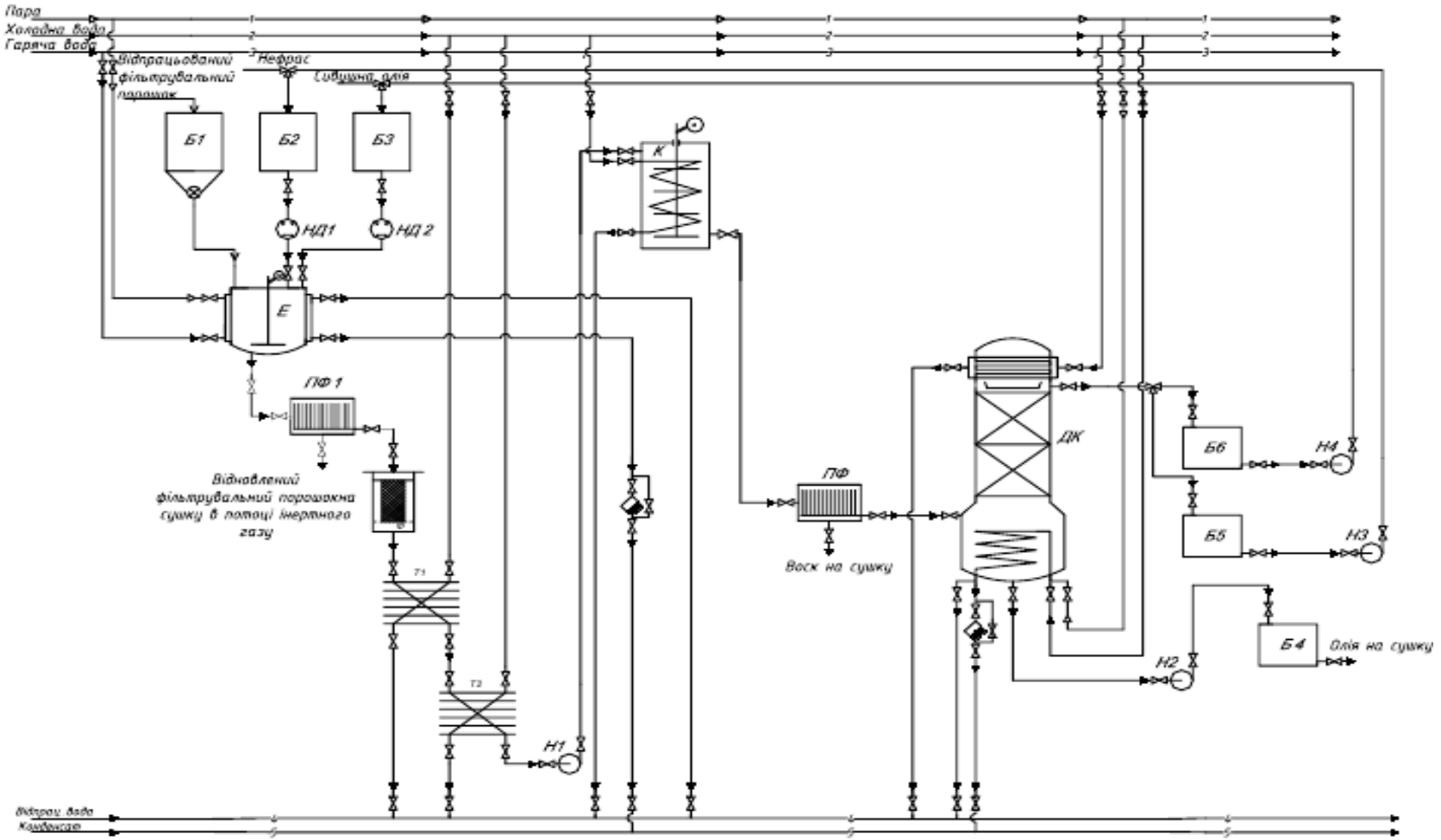

Рис. 11. Технологічна схема вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням нефрасом або сивушною олією, де потоки: 1 – пара, 2 – холодна вода, 3 – гаряча вода, 4 – відпрацьована вода, 5 – конденсат; апарати: Б1–6 – баки, Е – екстрактор, ПФ1–2 – пластинчасті фільтри, Ф – фільтр тонкого очищення, Т1–2 – теплообмінники, ДО – кристалізатор, ДК – дистиляційна колона, НД1–2 – насоси-дозатори, Н1–4 –насоси.

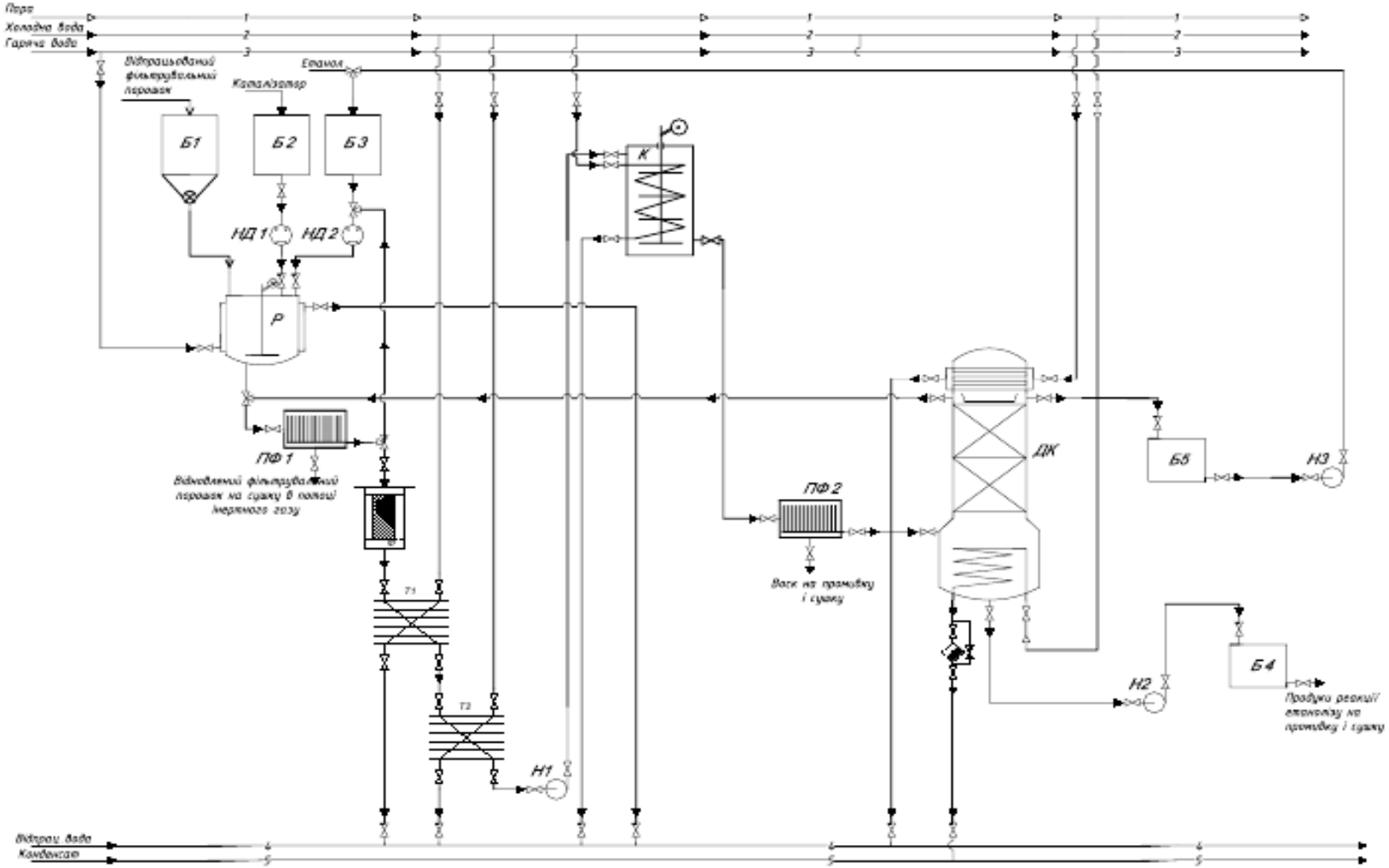

Рис. 12. Технологічна схема вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку реакцією каталітичного етанолізу,де потоки: 1 – пара, 2 – холодна вода, 3 – гаряча вода, 4 – відпрацьована вода, 5 – конденсат; апарати: Б1–5 – баки, Р – реактор, ПФ1–2 – пластинчасті фільтри, Ф – фільтр тонкого очищення, Т1–2 – теплообмінники, К – кристалізатор, ДК – дистиляційна колона, НД1–2 – насоси-дозатори, Н1–4 -насоси.

В **п'ятому** розділі представлена економіко-технологічна оцінка запропонованої технології вилучення восків із вторинних продуктів олійно-жирової галузі.

На підставі встановлених раціональних технологічних параметрів вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням гексаном або сивушною олією та каталітичним етанолізом розроблені технологічні схеми вилучення восків з вторинного продукту стадії виморожування (рис. 11, рис. 12).

Зазначено переваги запропонованих технологій:

– використання сивушної олії, яке є вторинним продуктом виробництва спирту, знижує собівартість кінцевого продукту - восків, а також вирішує проблему його утилізації;

– виключення стадії попереднього вилучення ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку перед проведенням реакції етанолізу, завдяки чому скорочуються енерговитрати;

– отримання з відпрацьованого фільтрувального порошку товарного продукту - восків;

– зниження загальних втрат олії і зменшення витрати фільтрувального порошку за рахунок повернення їх у цикл рафінування;

– використання типового обладнання.

Для встановлення економічної доцільності впровадження технології розраховано собівартість восків за запропонованою технологією в порівнянні з вартістю восків, яку пропонують на ринку. Вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку запропонованими технологіями дозволяє знизити вартість більш ніж у 10 разів у порівнянні з ринковою вартістю. Відзначено, що запропоновані технології вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку дає певні переваги в порівнянні з існуючими технологіями одержання восків.

У **Додатках** наведено хроматограми восків, ДСК–грами восків, хроматограми продуктів етанолізу, акти промислових випробувань на підприємствах ООО «СБПМ» і ООО «КомплексММК» під час екстрагування восків з відпрацьованого фільтрувального порошку з використанням як розчинника нефраса та акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ», список публікації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено розв'язання науково-практичної задачі – створення наукового підґрунтя перспективної технології вилучення восків з вторинних продуктів олійно-жирової галузі. На підставі системного аналізу науково-технічних та патентних джерел інформації, узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. На основі проаналізованих джерел науково-технічної літератури і патентної інформації сформульована і експериментально підтверджена робоча гіпотеза, згідно з якою вилучення восків з вторинних продуктів стадії виморожування з використанням розчинників забезпечує підвищення рентабельності виробництва за рахунок отримання товарного продукту – восків, а також повернення олії і відновленого фільтрувального порошку в цикл рафінування.

2. Експериментально встановлено, що воски можуть бути вилучені екстрагуванням гексаном і сивушною олією до значень виходу восків більше 91 % і 98 % відповідно. З використанням апроксимаційних поліномів визначені раціональні технологічні параметри екстрагування восків з відпрацьованого перліту гексаном і сивушною олією, а саме: масове співвідношення ліпіди: розчинник – 1 : 3, три ступені екстракції, тривалість 30 хв., температура кристалізації 15 ºС і 20 ºС для гексана і сивушної олії відповідно.

3. За результатами аналізу якісних показників восків, вилучених з соняшникової олії і відновленого фільтрувального порошку, отриманих за запропонованою технологією, показано, що використання гексану і сивушної олії як розчинників для екстрагування восків дозволяє знизити олійність фільтрувального порошку до значень, що допускають використовувати його повторно. Температура плавлення вилучених восків становить 79 °С і 73 °С, для гексана і сивушної олії відповідно, кислотне число 7 –10 мг КОН/г, число омилення 109 – 112 мг КОН/г, йодне число 8 – 15 г йоду в 100 г воску що дає можливість використовувати його в різних галузях промисловості.

4. За результатами експериментальних досліджень доведено, що воски можуть бути одержані шляхом каталітичного етанолізу ацилгліцеролів за участю протонних каталізаторів (алкилбензолсульфокислоти і концентрованої сірчаної кислоти) до значень виходу воскоподібних речовин більше 85 %.

5. На підставі експериментальних даних визначено раціональні технологічні параметри каталітичного етанолізу ацилгліцеролів за участю алкилбензолсульфокислоти і концентрованої сірчаної кислоти, а саме: масове співвідношення ліпіди: розчинник – 1 : 15, кількість каталізатору 3 %, тривалість 12 ч., температура кристалізації 15 ºС.

6. Запропонована технологія перевірена в промислових умовах на підприємстві ТОВ «КомплексММК». У ході випробувань перероблено по перспективної технології вилучення восків партію 1 т відпрацьованого фільтрувального порошку. На розроблену технологію подана заявка на патент України на винахід (№ а201602903). Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» при викладанні дисциплін «Технологія галузі» і «Сучасні напрямки розвитку технології переробки жирів».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Омельченко Ю.Е. Использование метода перколяционной экстракции для извлечения липидов из вторичных продуктов масложировой промышленности / Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – № 44 (1153) – С. 52–55.

Здобувачем досліджено використання перколяційного методу екстракції для вилучення ліпідів із вторинних продуктів стадії виморожування.

2. Омельченко Ю.Е. Извлечение липидов из отработанного фильтровального порошка методом контактной экстракции / Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 19 (1191) – С. 85–89.

Здобувачем досліджено використання контактного методу екстракції для вилучення ліпідів із відходів стадії виморожування.

3. Омельченко Ю.Е. Извлечение воскоподобных веществ из отходов вымораживания подсолнечного масла с использованием реакции алкоголиза / Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201) – С. 85–89.

Здобувачем досліджено використання реакції алкоголізу для вилучення воскоподібних речовин з відпрацьованого фільтруючого порошку, з використанням каталізаторів алкілбензолсульфокислоти та концентрованої сірчаної кислоти.

4. Омельченко Ю.Е. Качественные показатели воскоподобных веществ / Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 42 (1214). – С. 193–198.

Здобувачем досліджено фізико-хімічні показники воскоподібних речовин вилучених з відпрацьованого фільтруючого порошку.

5. Омельченко Ю.Е. Использование реакции алкоголиза для переработки отходов винтеризации подсолнечного масла / Ю.Е. Омельченко, И.Н. Демидов, И.В. Левчук // Norwegian Journal of development of the International Science. – 2017. – № 4. – С. 22–26.

Здобувачем досліджено використання реакції алкоголізу для вилучення воскоподібних речовин з відходів стадії виморожування, з використанням алкілсульфокислоти та концентровану сірчану кислоту як каталізаторів.

6. Омельченко Ю.Є. Визначення вмісту воску у суміші воскоподібних речовин за допомогою температури краплепадіння / Ю.Є. Омельченко , І.М. Демидов / Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], Харків. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – Ч. ІІ. – С. 338.

Здобувачем досліджено використання температури краплепадіння для визначення вмісту воску у суміші воскоподібних речовин.

7. Омельченко Ю.Є Одержання воскоподібних речовин з вторинних продуктів олієжирової промисловості / Ю.Є. Омельченко , І.М. Демидов / Тези доповідей XXIII Міжнародної науково-практичної конференції [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], Харків. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – Ч. ІІ. – С. 260.

Здобувачем запропоновано перспективну технологію одержання воскоподібних речовин з вторинних продуктів олієжирової промисловості.

8. Омельченко Ю.Є Використання перколяционного методу екстракції для витягання воску з олієжирової промисловості / Ю.Є. Омельченко , І.М. Демидов / Тези доповідей XXIV Міжнародної науково-практичної конференції [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»], Харків. – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – Ч. ІІ. – С. 339.

Здобувачем досліджено вилучення воску із вторинних продуктів стадії виморожування за допомогою перколяційного методу екстракції.

9. Омельченко Ю.Е Получение восков из отходов масложировой промышленности с использованием растворителей / Ю.Е. Омельченко , И.Н. Демидов / Материалы VIII Международной конференции [«Масложировая отрасль: технологии и рынок»], Киев. – Днепропетровск: «Эксперт Агро», 2015. – С. 32.

Здобувачем перевірено в експериментальних умовах вилучення восків з відходів стадії виморожування за допомогою розчинників.

10. Омельченко Ю.Е Извлечение воскоподобных веществ из вторичных продуктов с помощью алкоголиза / Ю.Е. Омельченко , И.Н. Демидов / Материалы IX Международной конференции [«Масложировая отрасль: технологии и рынок»], Киев. – Днепропетровск: «Эксперт Агро», 2016. – С. 37.

Здобувачем досліджено вилучення восків із вторинних продуктів за допомогою алкоголізу.

АНОТАЦІЇ

Омельченко Ю.Є. Удосконалення технології вилучення восків з вторинних продуктів олійно-жирової галузі. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06. – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2017.

Дисертаційну роботу присвячено науковому обґрунтуванню перспективної технології вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку.

Експериментально підтверджено, що воски можуть бути вилученні з поверхні фільтрувального порошку екстрагуванням сумішшю нижчих спиртів (сивушна олія – відхід виробництва етанолу) або гексаном і відокремлені від олії соняшникової шляхом їх кристалізації з розчинів розчинників, з виходом восків понад 98 % від загальної кількості восків у відпрацьованому фільтрувальному порошку. Експериментальним шляхом та з використанням апроксимаційних поліномів визначено раціональні технологічні параметри вилучення восків з відпрацьованого фільтрувального порошку гексаном та сивушної олії. Науково обґрунтовано технологію вилучення восків з використанням реакції етанолізу безпосередньо на поверхні фільтрувального порошку та визначено, що утворена реакційна суміш є екстрагентом для восків які за її допомогою можуть бути вилучені з фільтрувального порошку, та відокремлені з цієї суміші шляхом кристалізації. За результатами експериментальних досліджень доведено, що за визначеними раціональними умовами етанолізу вихід восків чиниться понад 85 % від загальної кількості восків у відпрацьованому фільтрувальному порошку. Запропонованих технології вилучення восків дозволяють в значній мірі знизити загальні втрати олії і зменшити витрати фільтрувального порошку в ході процесу рафінування та отримати воски як товарний продукт. Доведена економічна та екологічна ефективність запропонованих технології.

Ключові слова: воски, екстрагування ліпідів, каталітичний етаноліз, відпрацьований фільтрувальний порошок, сивушна олія, гексан.

Омельченко Ю.Е. Усовершенствование технологии извлечения восков из вторичных продуктов масло-жировой отрасли. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06. – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2017.

Диссертационная работа посвящена научному обоснованию перспективной технологии извлечения восков из отработанного фильтровального порошка.

Экспериментально подтверждено, что воски могут быть извлечены с поверхности фильтровального порошка экстрагированием смесью низших спиртов (сивушное масло – отход производства этанола) или гексаном (нефрасом), и отделены от подсолнечного масла путем их кристаллизации из растворов растворителей, с выходом более 98 % от общего количества восков в отработанном фильтровальном порошке. Экспериментальным путем и с использованием апроксимационных полиномов определены рациональные технологические параметры извлечения восков из отработанного фильтровального порошка гексаном и сивушным маслом. Научно обоснована технология извлечения восков с использованием реакции этанолиза, непосредственно на поверхности фильтровального порошка, и определено, что реакционная смесь является экстрагентом для восков и с ее помощью могут быть извлечены из фильтровального порошка, и отдельны из этой смеси путем кристаллизации. По результатам экспериментальных исследований доказано, что по установленным рациональным условиям этанолиза выход восков составил более 85 % от общего количества восков в отработанном фильтровальном порошке. Экспериментально определены качественные показатели полученных продуктов разделения отработанного фильтровального порошка, а именно: восков, подсолнечного масла и регенерированного фильтровального порошка. На основание полученных результатов предложенные технологии извлечения воска позволяют в значительной степени снизить общие потери масла и уменьшить расходы фильтровального порошка в ходе процесса рафинирования и получить воски как товарный продукт. Доказана экономическая и экологическая эффективность предложенных технологий. Результаты диссертационной работы по извлечению восков из отработанного фильтровального порошка экстрагированием нефрасом проверено в промышленных условиях на предприятии ООО «КомплексММК». В ходе испытаний по предложенной технологии извлечения восков переработано партию 1 т отработанного фильтровального порошка. Экспериментально установлено, что после проведения всех последующих технологических операций получены воски с температурой плавления 77,8 ºС.

Ключевые слова: воски, экстрагирование липидов, каталитический этанолиз, отработанный фильтрующий порошок, сивушное масло, гексан.

Omelchenko J.E. Development of technology of extracting wax from secondary products of oil and fat industry. Manuscript copyright.

Thesis for a candidate degree in technical sciences, specialty 05.18.06. - technology of fats, essential oils and perfumery and cosmetic products. - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to scientific substantiation of advanced technology for extracting wax from waste filter powder.

It has been experimentally proven that waxes can be removed from the surface of the filter powder by extraction with a mixture of lower alcohols (fusel oil - waste from ethanol production) or hexane and separated from sunflower oil by their crystallization from solvent solutions. In this case wax yield was more than 98% of the total amount of waxes in the waste filter powder. Experimentations and

approximation polynomials have determined the rational technological parameters of extracting waxes from the spent filtering powder with hexane and fusel oil. The technology of waxes extraction via ethanolysis reaction directly on the surface of the filter powder was scientifically grounded, and it was determined that the reaction mixture formed is an extractant for waxes and can be removed from the filter powder by separation from the mixture by crystallization. According to results of experimental studies, it was proven that under above determined rational conditions of ethanolysis, the yield of waxes was more than 85% of the total amount of waxes in the waste filter powder. The proposed wax extraction technology can greatly reduce overall oil losses and reduce the cost of filtering powder during oil refining process and obtain waxes as a commercial product. The economic and environmental efficiency of the proposed technology was proven.

Key words: waxes, lipid extraction, catalytic ethanolysis, spent filter powder, fusel oil, hexane.

Підп. до друку _____. Формат 60х90/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Ум. друк. арк. – 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № _____-

Надруковано у копі-центрі «МОДЕЛІСТ»
(ФО-П Миронов М.В. Свідоцтво №ВО4№22953)
61002, м. Харків, вул. Мистецтв, 3 літер Б-1
т.: 7-170-354
www.modelist.in.ua