

УТИЛИЗАЦИЯ ОКСО-НЕУСТОЙЧИВЫХ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОЛЕОХИМИКАТОВ

**Л. В. Попова, Л. Н. Студеникина,
В. И. Корчагин, П. С. Репин**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий», г. Воронеж, Россия*

Рецензент д-р техн. наук, профессор П. С. Беляев

Ключевые слова: вторичная переработка отходов; олеохимикаты; отработанная маслосодержащая микроцеллюлоза; отработанные адсорбенты рафинации растительных масел; целевые добавки к полимерам.

Аннотация: Отработанная маслосодержащая микроцеллюлоза, образующаяся на стадии вымораживания рафинации растительных масел, содержит до 60 – 70 % липидов. Рассмотрены существующие способы переработки отработанных адсорбентов. Установлено ограничение использования маслосодержащей микроцеллюлозы в течение нескольких суток с момента образования ввиду протекания на ее поверхности окислительных процессов. Предложены новые способы утилизации данных отходов, в том числе биотехнологические, в целевые добавки для полимеров и композитов, что способствует снижению антропогенного воздействия на окружающую среду за счет вовлечения отходов в технологический цикл и недопущения их размещения на полигонах ТКО.

При рафинации подсолнечного масла для извлечения растительных восков и пигментов (каротиноидов, хлорофиллов) традиционно применяются диатомитовые и перлитовые фильтровальные порошки, бентонито-

Попова Любовь Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, e-mail: luba030883@yandex.ru; Студеникина Любовь Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств; Корчагин Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств; Репин Павел Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, декан факультета довузовской подготовки, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия.

вые отбельные глины. При отделении сорбентов часть подсолнечного масла удаляется вместе с сопутствующими веществами в адсорбированном виде, при этом содержание жировой фракции в отработанных глинах и порошках может достигать 60 %. Микроцеллюлоза в качестве сорбента используется сравнительно недавно, поэтому данные о составе и свойствах отработанной маслосодержащей микроцеллюлозы (ОМЦ) практически отсутствуют.

Липидная фракция является ценным сырьем для других отраслей промышленности, однако, на сегодняшний день наиболее распространенным методом утилизации подобных сорбентов является захоронение на полигонах. Для снижения негативного воздействия на окружающую среду необходимо их вторичное использование.

Некондиционные масла и жиросодержащие отходы традиционно перерабатывают на мыловаренных предприятиях с получением твердого мыла и мыльных паст. Однако наличие твердой фазы в рассматриваемых отходах затрудняет их использование в качестве сырья, так как сорбент переходит в подмыльные клеи и шелок, возникают технологические затруднения. Также на поверхности твердых мыл происходит «выпотевание» твердой фазы, вследствие чего ухудшается внешний вид готового продукта. Поэтому жиросодержащие сорбенты рекомендуется использовать в производстве моющих паст для чистки твердых поверхностей [1].

В нашей стране широко распространено направление использования жиросодержащих отходов в составе комбикормов, в то же время в Европе действует запрет на подобное применение. В России отработанные сорбенты используют в качестве источника жировых компонентов, микроэлементов, биологически активных веществ, при этом, например, у кур-несушек наблюдают повышение продуктивности на 10 – 15 % [2].

Возможно введение жиросодержащих отходов в компостные смеси совместно с другими растительными остатками для получения составного органического удобрения. Отмечается также использование отработанных фильтровальных порошков в составе смазок на метизных заводах. Из отходов стадии вымораживания возможно извлечение растительных масел и восков с последующим их разделением на товарные продукты [3].

Рассмотренные методы позволяют снизить негативное воздействие на окружающую среду за счет недопущения размещения отработанных традиционных сорбентов. Ввиду сравнительно недавнего внедрения в производственный процесс рафинации микроцеллюлозы ее вторичное использование ограничено и требует разработки новых технологий.

Одним из широко распространенных в последнее время направлений переработки маслосодержащих сопутствующих продуктов является использование их в качестве сырья при создании олеохимикатов для полимеров и композитов, что связано с повышением требований экологической безопасности продукции на протяжении всего «жизненного цикла» от производства до утилизации. Олеохимикаты являются более экологически безопасными ингредиентами по сравнению с аналогами нефтехимического происхождения.

Проведенные ранее исследования показали, что ОМЦ содержит в своем составе до 60 – 70 % адсорбированных веществ, представленных

жирными кислотами и их производными [4]. Данные классы соединений широко используются в технологии резинотехнических изделий и термопластичных композитов в качестве диспергаторов, мягчителей и пластификаторов.

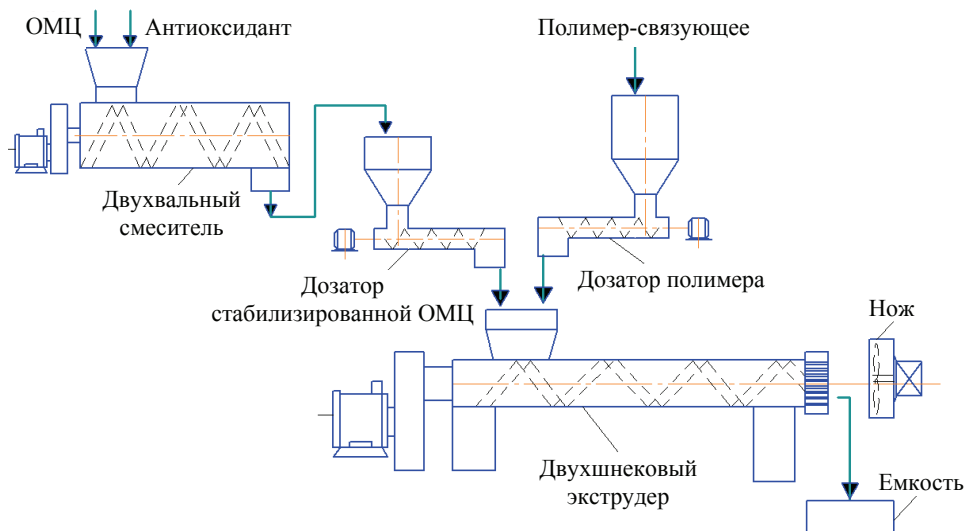
В то же время изучение стабильности состава и свойств ОМЦ в процессе хранения показало протекание окислительных процессов на поверхности сорбента [4]. Это обстоятельство ограничивает сроки ее использования в «чистом» виде и обуславливает применение ингибиторов окисления в целях сохранения состава адсорбированных соединений и снижения скорости накопления перекисей.

Одним из возможных направлений использования ОМЦ является получение на ее основе добавок-пластификаторов для высоконаполненных термопластичных композитов. Технологический процесс заключается в следующем (рис. 1, а): в двухвальном смесителе загружается ОМЦ и антиоксидант для снижения скорости окислительных процессов. Полученная масса стабилизированной микроцеллюлозы с помощью дозатора подается совместно с полимерным связующим в двухшнековый экструдер, где образуется однородный расплав добавки-пластификатора. Формование продукта осуществляется с помощью грануляционной головки экструдера и вращающегося ножа.

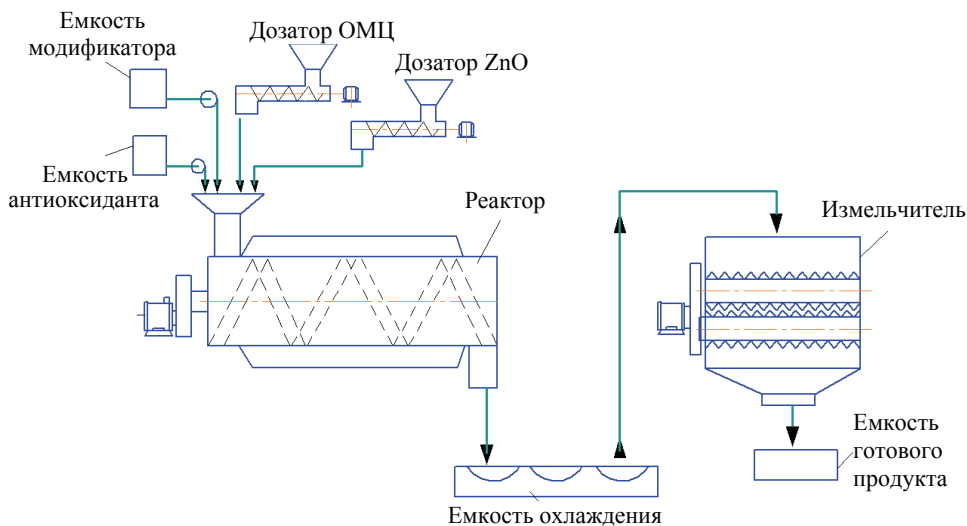
Полученную добавку-пластификатор целесообразно использовать при производстве композитов состава «полиолефин : полисахарид», что будет способствовать существенному снижению вязкости расплава и, как следствие, сокращению энергозатрат на экструзионную переработку. Проведенные ранее исследования [5] показали, что применение пластификатора на основе ОМЦ в количестве 10 масс.% позволяет снизить показатель эффективной вязкости целлюлозонаполненного полиэтилена более чем на 20 %, а также получить образцы с более высокими морфологическими характеристиками.

Альтернативным направлением утилизации ОМЦ является разработанная коллективом авторов [6] технология изготовления композиционных активаторов вулканизации на основе маслосодержащих сорбентов для применения в рецептурах резинотехнических изделий. Известно, что адсорбированная часть сорбентов может быть использована для замены стеариновой кислоты, выполняющей функцию активатора серной вулканизации. Поэтому переработка ОМЦ в композиционные активаторы вулканизации весьма целесообразна.

Технологическая схема производства композиционного активатора вулканизации представлена на рис. 1, б. Синтез проводится в расплаве при температуре 70 °С. В реактор с обогревом загружается ОМЦ, добавляется раствор антиоксиданта. При достижении температуры 40 °С вводится порошкообразный оксид цинка для протекания реакции образования карбоксилатов цинка и другие модификаторы (в зависимости от назначения готового продукта). Температуру реакционной массы поддерживают на уровне 65...70 °С, реакцию ведут в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. По окончании в реакционную массу добавляют ингредиенты для получения удобной выпускной формы, смесь выливают в формы-поддоны, оставляют полученный продукт для застывания, затем подвергают измельчению, фасовке и упаковке.



а)



б)

Рис. 1. Технологические схемы получения добавок-пластификаторов для термопластичных композитов (а) и композиционных активаторов вулканизации (б) на основе ОМЦ

Испытания полученных активаторов в рецептурах неответственных резинотехнических изделий на основе каучуков общего и специального назначения свидетельствует об их активирующем и структурирующем влиянии, что подтверждает возможность замены традиционных активаторов вулканизации на разработанные продукты.

Помимо физико-химических процессов переработки отходов в последнее время широкое распространение получают биотехнологические методы. Известно, что липолитические ферменты являются высокоэффективными деструкторами жиросодержащих соединений [7, 8], что легло

в основу разработанной технологии ферментативной деструкции отходов масложирового производства, в частности ОМЦ, с помощью липазы дрожжей *Yarrowia Lipolytica*. Товарным продуктом являются смесь гидролизатов – жирных кислот, моно- и ди-ацилглицеридов. В технологии предусмотрена возможность изменения качественного состава продуктов ферментативного гидролиза, например, при введении в гидролизуемую массу оксида цинка или кальция возможно получение смеси карбоксилатов соответствующих металлов.

Схема биотехнологического получения целевых добавок полифункционального действия для резиновых смесей представлена на рис. 2. Отработанная маслосодержащая микроцеллюлоза подается в реактор, снабженный мешалкой и термостатируемой рубашкой, где при температуре 35...40 °С ее расплавляют и гомогенизируют. Затем вносят оксид кальция или цинка (для получения соответствующих карбоксилатов) и после получения однородной массы добавляют липазу *Yarrowia Lipolytica*, растворенную в буферном растворе. Смесь охлаждают и оставляют при 22...23 °С на 2–3 суток для протекания ферментативного гидролиза. Полученные гидролизаты сушат до влажности не более 0,3 – 0,5 %, после чего измельчают до фракции 1...2 мм.

Полученные продукты также используют в качестве целевых добавок в стандартных и серийных рецептурах резинотехнических изделий. При введении опытных продуктов наблюдается улучшение технологических свойств резиновых смесей, в частности снижение вязкости. Вулканизационные характеристики – время начала и оптимальное время вулканизации – ниже, чем у контрольных образцов, что свидетельствует об активизирующем влиянии добавок на процесс серной вулканизации.

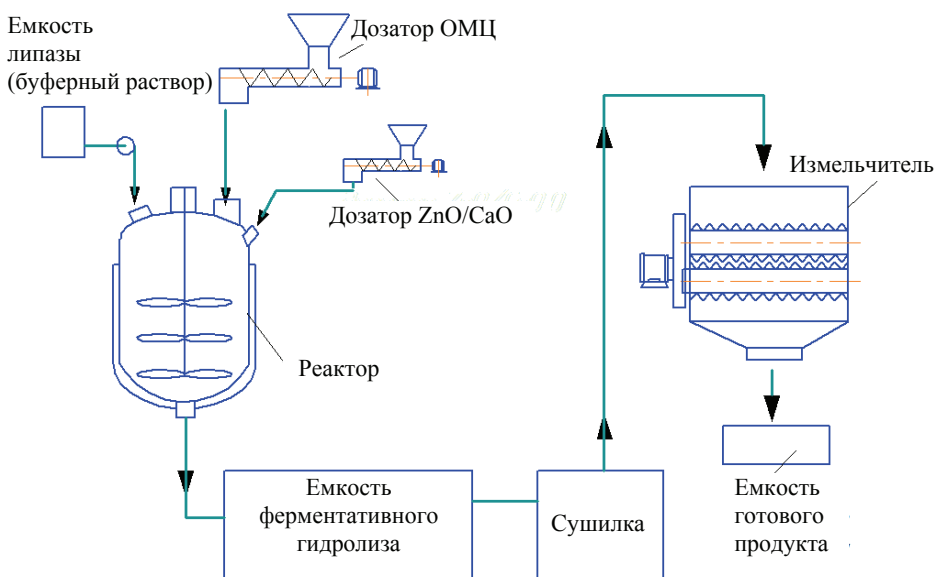


Рис. 2. Схема биотехнологического получения целевых добавок полифункционального действия на основе ОМЦ

Таким образом, проведенный анализ существующих технологий утилизации ОМЦ показал их существенный недостаток, а именно – возможность ее использования в весьма короткие сроки с момента образования, что практически неосуществимо в связи с многотоннажностью данного отхода. Предложенные технологии утилизации ОМЦ позволяют снизить антропогенное воздействие на окружающую среду за счет ее вовлечения в технологический цикл. Введение в состав опытных продуктов ингибиторов окисления позволяет сохранять исходный состав сырья и снижать скорость образования продуктов окисления. Кроме того, разработанные ингредиенты более экологически безопасны, чем аналоги нефтехимического происхождения, и изготавливаются из ежегодно возобновляемого сырья растительного происхождения.

Список литературы

1. Почерников, В. И. К вопросу использования отработанных жиросодержащих адсорбентов и фильтровальных порошков в производстве твердого мыла / В. И. Почерников, А. Б. Рафальсон, А. Н. Лисицын // Вестн. Всерос. науч.-исследоват. ин-та жиров. – 2005. – № 2. – С. 9 – 13.
2. Мустафаев, С. К. Разработка комплексной технологии переработки отходов масложирового производства. – Текст : электронный / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин // Научные труды КубГТУ : электрон. сетевой политематический журн. – 2019. – № 3. – С. 883 – 895. – URL : https://www.elibrary.ru/download/elibrary_38099060_40957772.pdf (дата обращения: 23.03.2020).
3. Нетрадиционные методы утилизации побочных продуктов масложировой промышленности / Л. В. Попова, О. В. Карманова, П. С. Репин, Т. В. Тарасевич // Экология производства. – 2012. – № 12. – С. 42 – 45.
4. Студеникина, Л. Н. Утилизация оксо-неустойчивых отходов в производстве полимерных композиций / Л. Н. Студеникина, Л. В. Попова, В. И. Корчагин // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 4 – 8. doi: 10.18412/1816-0395-2019-3-4-8
5. Корчагин, В. И. Реологическое поведение бинарной полимерной композиции / В. И. Корчагин, Л. Н. Студеникина, М. В. Шелкунова // Пластические массы. – 2019. – № 9-10. – С. 52 – 55. doi: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55
6. Влияние типа минерального носителя в составе композиционного активатора вулканизации на свойства формовых резин / О. В. Карманова, О. В. Пойменова, Л. В. Попова [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4 (168). – С. 91 – 95.
7. Houde, A. Lipases and their Industrial Applications: an Overview / A. Houde, A. Kademi, D. Leblanc // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2004. – Vol. 118, Issue 1-3. – P. 155 – 170.
8. Hasan, F. Industrial Applications of Microbial Lipase / F. Hasan, A. Ali Shah, A. Hameed // Enzyme and Microbial Technology. – 2006. – Vol. 39, Issue 2. – P. 235 – 251.

References

1. Pochernikov V.I., Rafal'son A.B., Lisitsyn A.N. [On the issue of the use of spent fat-containing adsorbents and filter powders in the production of solid soap], *Vestnik Vserossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta zhirov* [Bulletin of the All-Russian Scientific Research Institute of Fats], 2005, no. 2, pp. 9-13. (In Russ.)

2. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_38099060_40957772.pdf (accessed 23 March 2020).
 3. Popova L.V., Karmanova O.V., Repin P.S., Tarasevich T.V. [Non-traditional methods of disposal of by-products of the oil and fat industry], *Ekologiya proizvodstva* [Ecology of production], 2012, no. 12, pp. 42-45. (In Russ.)
 4. Studenikina L.N., Popova L.V., Korchagin V.I. [Utilization of oxo-unstable wastes in the production of polymer compositions], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 4-8, doi: 10.18412/1816-0395-2019-3-4-8 (In Russ., abstract in Eng.)
 5. Korchagin V.I., Studenikina L.N., Shelkunova M.V. [Rheological behavior of a binary polymer composition], *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2019, no. 9-10, pp. 52-55, doi: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55 (In Russ., abstract in Eng.)
 6. Karmanova O.V., Poymenova O.V., Popova L.V., Tarasevich T.V., Shashok Zh.S. [The influence of the type of mineral carrier in the composition of the vulcanization composite activator on the properties of molded rubbers], *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4 (168), pp. 91-95. (In Russ.)
 7. Houde A., Kademi A., Leblanc D. Lipases and their Industrial Applications: an Overview, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, vol. 118, issue 1-3, pp. 155-170.
 8. Hasan F., Ali Shah A., Hameed A. Industrial Applications of Microbial Lipase, *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, vol. 39, issue 2, pp. 235-251.
-

Utilization of Oxo-Unstable Wastes of Plant Origin when Producing Oleochemicals

L. V. Popova, L. N. Studenikina, V. I. Korchagin, P. S. Repin

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Keywords: waste recycling; oleochemist; waste oil-containing microcellulose; spent adsorbents for refining vegetable oils; targeted additives to polymers.

Abstract: Spent oily microcellulose formed at the stage of freezing the refining of vegetable oils contains up to 60 - 70% lipids. The existing methods of treatment of spent adsorbents are considered, a restriction is established for the use of oil-containing microcellulose for several days from the moment of formation due to the occurrence of oxidative processes on its surface. New methods are proposed for the disposal of these wastes, including biotechnological ones, as target additives for polymers and composites, which help to reduce anthropogenic environmental impacts by involving wastes in the technological cycle and preventing their disposal at household waste landfills.

© Л. В. Попова, Л. Н. Студеникина,
В. И. Корчагин, П. С. Репин, 2020