

УДК [664.959.5:66.095.134]:662.756
ББК [36.948:35.782.131]:35.515

М. Д. Мукатова, Чан Ньунг Тхи

ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ ИЗ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ РЫБНЫХ ОТХОДОВ

M. D. Mukatova, Chan Nhung Thi

FOUNDATIONS AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF BIODIESEL PRODUCTION FROM FAT-CONTAINING FISH WASTE

Переработка отходов – важнейшая задача рыбоперерабатывающей промышленности. В последнее время из-за увеличения цен на сырую нефть и экологических проблем большой интерес вновь вызывают растительные масла и животные жиры как источники производства биотоплива на основе его переэтерификации. Исследовано влияние основных факторов (кислотное число жира, содержание воды, концентрация этанола, температура процесса, доза катализатора, продолжительность процесса) на выход биодизеля в процессе переэтерификации. Установлены оптимальные параметры проведения процесса переэтерификации. Результаты исследований позволили разработать технологическую схему получения биодизеля из жиросодержащих рыбных отходов.

Ключевые слова: биотопливо, биодизель, аквакультура, этиловые эфиры жирных кислот, жиросодержащие отходы, переэтерификация.

The recycling of waste is the most important mission in the fish processing industry. Recently, due to the increase in crude oil prices and environmental issues a great interest in vegetable oils and animal fats as a source of biofuel production on the basis of its interesterification has been renewed. The influence of the major factors (acid number of fat, content of water, ethanol concentration, the process temperature, the catalyst dose, the process duration) on the yield of biodiesel in the interesterification process has been studied. The optimal parameters of the interesterification process have been set. The results of the research allowed developing technological scheme for production of biodiesel from fat-containing fish waste.

Key words: biofuel, biodiesel, aquaculture, ethylic ether of fatty acids, fat-containing waste, interesterification.

Введение

Жиры и масла используются главным образом в кулинарии и в продовольственных целях, а также в качестве сырья для смазок, мыла, моющих средств, косметики и химикалий. Много лет назад создатель известного двигателя, немецкий инженер и изобретатель Рудольф Дизель, проверил растительное масло в качестве топлива. В 1930–1940-е гг. растительные масла использовались как дизельное топливо только в чрезвычайных ситуациях или время от времени [1, 2]. В последние годы растительные масла и животные жиры вызывают повышенный интерес как источники производства биотоплива на основе их переэтерификации. Причинами являются увеличение цен на сырую нефть и экологические проблемы [1, 3].

Для получения биотоплива используется способ переэтерификации, представляющий собой реакцию молекулярных компонентов масла или жира со спиртом в присутствии катализатора, результатом которой являются этиловые эфиры (биодизель) и глицерин [4].

Целью исследований явились обоснование и разработка технологии получения биодизеля из рыбных жиров, извлеченных из отходов.

Для достижения цели исследовались основные факторы, влияющие на выход биодизеля в процессе переэтерификации: кислотное число жира, содержание воды, вносимая доза этанола 96 %-го, температура процесса, доза катализатора и продолжительность процесса.

Объектами исследования были внутренние органы сазана, толстолобика, амура, жир, извлеченный из них, и биодизель.

Методы исследования

Определение содержания воды, белков, липидов и минеральных веществ (золы) во внутренних органах осуществляли стандартными методами по ГОСТ 7636–85. Кислотное число (количество свободных жирных кислот) определяли по ГОСТ 5676. Вязкость биодизеля, содержание в нем серы и воды установлены в соответствии с ГОСТ 52368–2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» [4, 5].

Расчет количества NaOH, необходимого для нейтрализации жира перед проведением реакции переэтерификации, осуществляли по формуле

$$X = \frac{40 \cdot A \cdot B}{56,1 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где 40 – молекулярная масса гидроокиси натрия (едкого натра); A – масса жира, подвергаемого нейтрализации, кг; B – кислотное число жира, мгКОН/г; 56,1 – молекулярная масса гидроокиси калия (едкого калия); 1 000 – коэффициент пересчета миллиграммов щелочи в килограммы.

Жир получали из внутренних органов рыб, хранившихся при температуре 5 °С, способом вытапливания. Кислотное число выделенного жира составляло от 2,10 до 4,6 мг КОН/г, при содержании воды от 0,86 до 0,95 %. Для увеличения выхода биодизеля рекомендуется не только снижать уровень кислотного числа, но и освобождать жир от примесей воды.

Для снижения значений кислотного числа жир подвергали нейтрализации. Количество щелочи, необходимое для нейтрализации жира, рассчитывали по формуле (1). После нейтрализации жир, содержащий мыла и остатки щелочи, один раз промывали 10 %-м раствором соли и два раза – водой (температура – 90–95 °С), соблюдая соотношение нейтрализованного жира, раствора соли и воды 1 : 1, при общей продолжительности процесса 90 минут. Промывные растворы от жира отделяли отстаиванием. Из выделенного жира остатки воды удаляли испарением, т. к. при наличии примесей воды и остатков щелочи жир, очищенный от свободных жирных кислот, может подвергаться гидролизу с образованием новых свободных жирных кислот, которые, в свою очередь, во время реакции переэтерификации образуют мыла. Это снижает выход биодизеля, что нежелательно, поэтому удаление воды из жира до реакции переэтерификации является обязательным.

Очищенные рыбные жиры без содержания свободных жирных кислот и примесей характеризовались кислотным числом меньшим 1 мг КОН/г и содержанием воды в 4,5 раза меньшим, что соответствует требованиям к жиру, направляемому на переэтерификацию.

Для выбора оптимальной дозы этанола 96 %-го при проведении реакции переэтерификации к образцам жира добавляли разное его количество – от 10 до 30 % к массе жира. Процесс осуществляли при температуре 60 °С, дозе катализатора NaOH (сухой) 1 г, продолжительности 60 минут (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Влияние количества добавленного этанола на выход биодизеля

Доза этанола 96 %-го к массе жира, %	Показатели биодизеля, полученного из жира внутренних органов					
	сазана		толстолобика		амура	
	Вязкость, мм ² /с	Выход, %	Вязкость, мм ² /с	Выход, %	Вязкость, мм ² /с	Выход, %
10	8,5	56	8,3	40	8,3	57
15	6,7	72	6,8	52	6,5	70
20	5,5	85	5,5	61	5,6	85
25	5,3	91	5,2	73	5,2	92
30	6,1	88	6,0	71	5,9	89

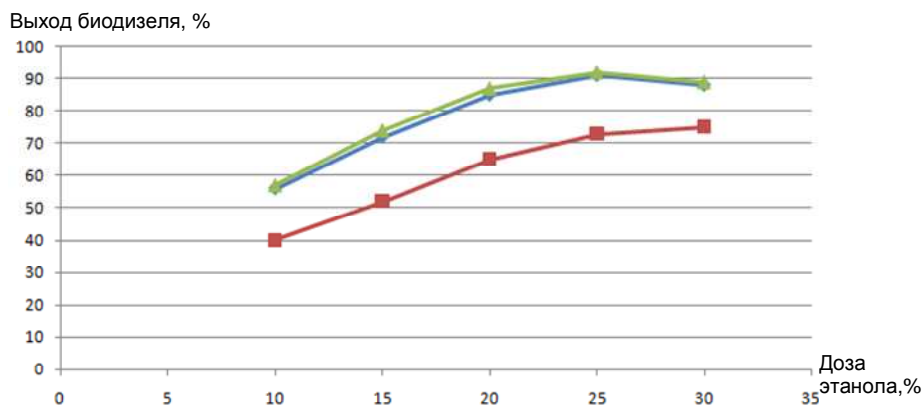


Рис. 1. Влияние дозы этанола на выход биодизеля из жира внутренних органов сазана – ◆; толстолобика – ■; амура – ▲

Как видно из табл. 1 и рис. 1, при увеличении дозы этанола от 10 до 25 % выход этилового эфира соответственно увеличивается. Большой выход этилового эфира с низким значением вязкости ($5,3 \text{ мм}^2/\text{с}$) получен при дозе этанола 25 %. Необходимо отметить, что выход этилового эфира из жира сазана и амура больше на 18 %, чем из жира толстолобика. На основании этого для проведения реакции переэтерификации выбрана доза этанола 25 % от массы жира; вязкость биодизеля при этом составила $5,2 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Для изучения влияния дозы катализатора NaOH сухого на выход биодизеля его добавляли в разных количествах – от 0,1 до 1 % к массе жира. Процесс проводили при следующих параметрах: доза этанола – 25 % (установленная), указанные значения температуры и продолжительности. Результаты представлены в табл. 2 и рис. 2.

Таблица 2

Влияние количества вносимого катализатора (NaOH) на выход биодизеля

Содержание NaOH к массе жира, %	Показатели биодизеля, полученного из жира внутренних органов					
	сазана		толстолобика		амура	
	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	Выход, %	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	Выход, %	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	Выход, %
0,1	8,6	72	8,5	58	8,4	68
0,25	6,2	85	6,4	65	6,5	84
0,5	5,4	90	5,3	78	5,3	89
0,75	5,9	92	5,7	82	5,5	91
1	6,1	93	6,0	84	5,8	92

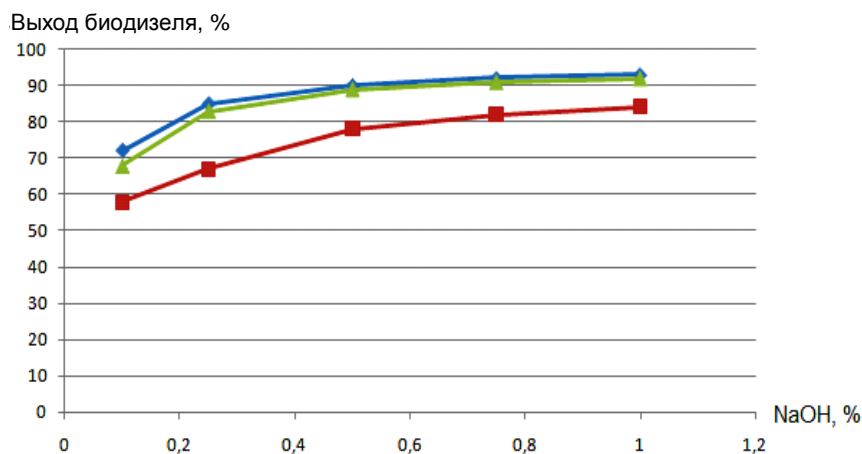


Рис. 2. Влияние дозы NaOH на выход биодизеля из жира внутренних органов сазана – ◆; толстолобика – ■; амура – ▲

Из табл. 2 и рис. 2 видно, что при увеличении дозы катализатора от 0,1 до 0,6 соответственно увеличивается выход этиловых эфиров – на 18–21 %. При этом снижается вязкость продукта. Дальнейшее повышение дозы катализатора от 0,75 до 1 % влияет на выход эфира незначительно. Вследствие этого доза катализатора в количестве 0,75 % к массе жира является рациональной с точки зрения его экономии и обеспечения выхода этилового эфира 82–92 % с вязкостью 5,5–5,9 мм²/с.

С целью изучения влияния температуры реакции на выход биодизеля при дозе этанола 25 %, NaOH – 0,75 % и продолжительности 60 минут реакцию переэтерификации проводили в диапазоне значений температуры от 20 до 70 °С (табл. 3, рис. 3).

Таблица 3

Влияние температуры реакции на выход биодизеля

Температура процесса, °С	Показатели биодизеля, полученного из жира внутренних органов					
	сазана		толстолобика		амура	
	Вязкость, мм ² /с	Выход, %	Вязкость, мм ² /с	Выход, %	Вязкость, мм ² /с	Выход, %
20	6,2	78	7,0	70	7,1	75
30	6,0	80	6,5	77	6,4	78
40	5,2	86	6,0	79	5,5	84
50	5,0	91	5,3	83	5,1	90
60	4,5	93	4,7	84	4,5	91
70	5,3	94	4,0	87	4,2	92

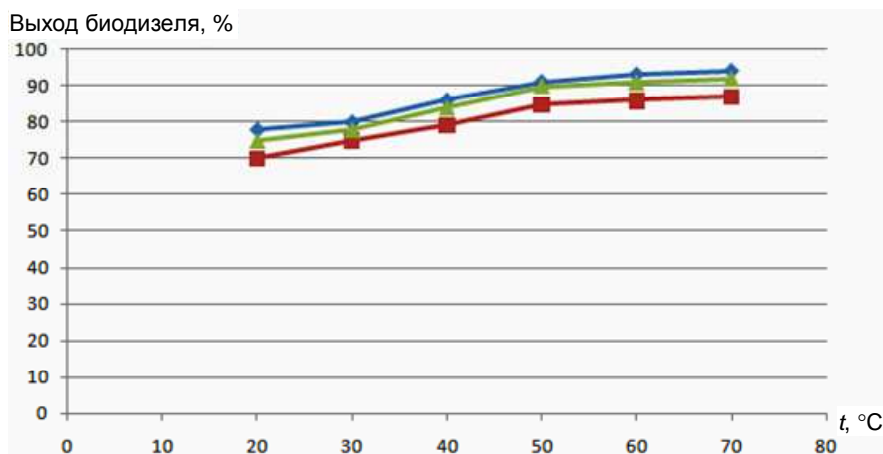


Рис. 3. Влияние температуры реакции на выход биодизеля из жира внутренних органов сазана – ◆ ; толстолобика – ■ ; амура – ▲

Из табл. 3 и рис. 3 видно, что с увеличением температуры от 20 до 60 °С выход биодизеля увеличивается на 13–16 %. Наибольший выход этилового эфира (91–93 %) получен через час с момента начала процесса при достижении температуры 60 °С. Дальнейшее увеличение температуры до 70 °С не приводит к значительному увеличению выхода продукта. Таким образом, оптимальной для проведения процесса признана температура 60 °С. Вязкость биодизеля при этом составила до 4,5 мм²/с.

Для выбора оптимальной продолжительности процесса реакцию переэтерификации проводили в течение 120 минут, определяя выход этилового эфира через каждые 20 минут (рис. 4).

Реакция переэтерификации протекает очень быстро в течение 60 минут, и выход при этом достигает 80 % из жира сазана. Из жира толстолобика и амура за этот период выход увеличивается до 91–92 %. Этот уровень достигается через 70 минут. При увеличении продолжительности протекания реакции от 70 минут выход повышается незначительно.

По результатам исследований выбраны оптимальные параметры проведения реакции переэтерификации: доза этанола 96%-го – 25 %, доза катализатора NaOH – 0,75 %, температура проведения процесса – 60 °С при продолжительности 60–70 минут.

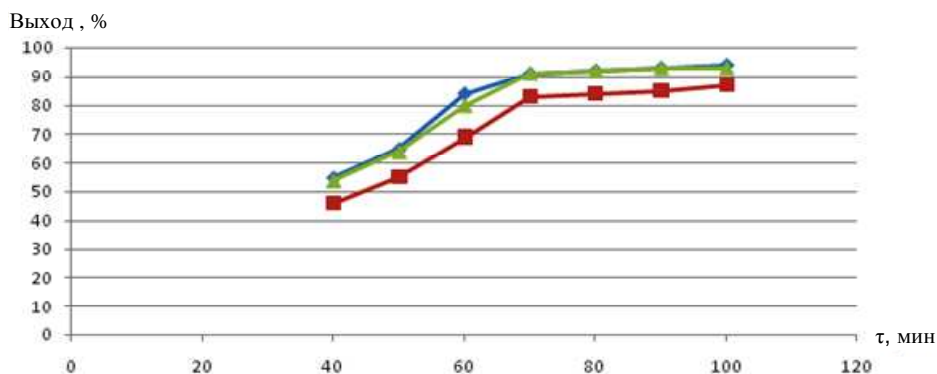


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции переэтерификации на выход биодизеля из жира внутренних органов сазана – ◆; толстолобика – ■; амура – ▲

Качественные показатели биодизеля из жира разных объектов исследования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Качественные показатели образцов биодизеля

Показатель	Образцы биодизеля из жира внутренних органов		
	толстолобика	амура	сазана
Цвет	Желтый	Светло-желтый	Светло-желтый
Запах	Слабый		
Массовая доля эфиров, %	94	95	95,3
Плотность при $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, г/мл	0,820	0,824	0,8270
Вязкость кинематическая при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, мм ² /с	4,9	4,7	4,8
Содержание воды, %	0,5	0,51	0,50
Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$	120	120	120
Кислотное число, мгКОН/г	0,87	0,50	0,49
Содержание серы, мг/кг	5,0	3,0	4,0
Выход биодизеля, %	82	90	91

Качественные показатели образцов свидетельствуют, что из жиров гидробионтов возможно получение биодизеля, основные показатели которого превосходят таковые обычного дизельного топлива. Низкое содержание серы, не превышающее 3–5 мг/кг, свидетельствует о безопасности образцов биотоплива. Биодизель из жира рыб имеет высокую температуру вспышки – 120 $^{\circ}\text{C}$, что будет способствовать легкому разжиганию топлива при запуске двигателя с низкими значениями вязкости биодизеля. Содержание воды в биодизеле, полученном из жира гидробионтов, незначительно превышает требования ГОСТ Р 53605–2009 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия», что устранимо при полной очистке образца биодизеля от примесей воды.

Результаты исследований позволили смоделировать технологическую схему получения биодизеля из жиросодержащих отходов гидробионтов (рис. 5).



Рис. 5. Модель технологии биотоплива из жиросодержащих отходов гидробионтов

Выводы

1. Обосновано проведение нейтрализации рыбных жиров с применением 10 %-го раствора NaOH для снижения уровня исходного кислотного числа до 1 мг КОН/г жира с последующим удалением примеси воды, оставшейся при промывке жира.

2. Установлены оптимальные параметры проведения реакции переэтерификации рыбных жиров: доза этанола – 25 %; доза катализатора (NaOH) – 0,75 %, температура – 60–70 °С при продолжительности процесса – 60–70 минут.

3. Исследовано качество биодизеля, полученного из жира внутренних органов рыб, с установлением характеризующих показателей: температура вспышки, составившая 120 °С; содержание серы, не превышающее 3–5 мг/кг, которые соответствуют требованиям ГОСТ Р 53605–2009 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоренко В. Ф. Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения. – М.: Росинформрагротех, 2009. – 68 с.
2. Схалыхов А. А., Биязов Х. Р., Кошевой Е. П. Производство биотоплива из масел и жиров. – Майкоп: Изд-во Майкоп. гос. технол. ун-та, 2008. – 110 с.
3. Биодизельное топливо из водорослей / под ред. д-ра хим. наук, проф. Ю. М. Щекочихина. – М.: ГНУ ВИЭСХ, 2008. – 252 с.
4. Беззубов Л. П. Химия жиров. Методы лабораторного контроля производства. – М.: Пищепромиздат, 1956. – 225 с.
5. Чан Ньонг Тхи, Мукатова М. Д. Биотопливо из жиросодержащих отходов гидробионтов // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. Сер.: Рыбное хозяйство. – 2010. – № 1. – С. 182–186.

Статья поступила в редакцию 10.07.2012

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мукатова Марфуга Дюсембаевна – Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук, профессор; профессор кафедры «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; nilpt@mail.ru.

Mukatova Marfuga Dyusembaevna – Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Professor of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuff"; nilpt@mail.ru.

Чан Ньонг Тхи – Астраханский государственный технический университет; аспирант кафедры «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; hongnhung0185@yahoo.com.

Chan Nhung Thi – Astrakhan State Technical University; Postgraduate Student of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuffs"; hongnhung0185@yahoo.com.