

УДК 504.064.47

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ ОТХОДОВ МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТАДИИ ВИНТЕРИЗАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Косулина Т. П.¹, Цокур О. С.², Левашов А. С.³, Лукина Д. Ю.⁴

SOME PROPERTIES AND COMPOSITION OF THE WASTE OIL INDUSTRY UNDER WINTERIZATION VEGETABLE OIL

Kosulina T. P., Tsokur O. S., Levashov A. S., Lukina D. Yu.

There was studied waste of oil industry generated at the stage of winterization process of vegetable oil refining. The composition and structure of the organic waste materials is defined by chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy. The application of the waste of oil industry as a modifier in the disposal of oily waste chemically is proved.

Keywords: winterization, chromatography-mass spectrometry, the mass of waste, waste management.

Введение

Важнейшее место в структуре промышленного комплекса Краснодарского края принадлежит нефтегазоперерабатывающей отрасли и масложировой промышленности. Процесс получения продуктов переработки нефти и растительных культур сопровождается образованием значительного количества отходов. В то же время актуальной является проблема создания новых более доступных промышленных технологий переработки отходов основных стадий производства. Ограниченное использование имеющихся технологий приводит к накоплению отходов на промышленных площадках предприятий, а затем на полигонах, что ведет к увеличению экологических рисков.

Известно, что в России и на Украине в последние годы наблюдается тенденция увеличения мощностей действующих масложировых предприятий и производства продуктов питания на основе растительных масел [1]. Для получения высококачественных пищевых масел их подвергают очистке (рафина-

ции) от сопутствующих веществ — механических примесей, фосфатидов, воскоподобных веществ [2]. В процессе производства рафинированных и дезодорированных растительных масел предприятия масложировой отрасли образуют отходы: отработанные бентонитовые отбельные глины и диатомитовые фильтровальные порошки. Благодаря уникальному составу, отходы являются ценными вторичными материальными ресурсами, которые нашли применение в производстве резиновых смесей при сохранении и повышении необходимого уровня физико-механических показателей изделий [3], для образования компоста (составного удобрения) [3], регенерации (восстановления) с получением глубоочищенных перлитовых и кизельгуровых порошков, которые могут быть использованы вновь для фильтрации либо в строительстве, а (масло)жировосковая смесь — для лакокрасочной промышленности [4, 5].

Ранее на кафедре технологии нефти и газа КубГТУ были разработаны методы обезвреживания и утилизации химическим способом нефтесодержащих отходов с использо-

¹Косулина Татьяна Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: kosulina@gambler.ru.

²Цокур Ольга Сергеевна, младший научный сотрудник кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: landych_14@mail.ru.

³Левашов Андрей Сергеевич, преподаватель кафедры органической химии и технологии Кубанского государственного университета; e-mail: andrey3891@list.ru.

⁴Лукина Дарья Юрьевна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры органической химии и технологий Кубанского государственного университета; KDaryaU@Yandex.ru.

ванием в составе обезвреживающих композиций (ОК) наряду с оксидом кальция различных сорбентов: углеродного сорбента (патент РФ №2354670), термически обработанной рисовой лузги (патент РФ №2359982), отработанного силикагеля (патент РФ №2395466). Для получения более гидрофобного продукта утилизации нефтесодержащих отходов в состав ОК вводили модификатор — технический животный жир (триглицерид высших жирных карбоновых кислот), способствующий упрочнению оболочки капсулы с вовлеченными нефтепродуктами (патент РФ №2354670). Для расширения ассортимента модификаторов из различных отходов для этой цели могут быть перспективными отработанные массы — отходы процесса винтеризации растительного масла, содержащие восковые вещества.

1. Стадия винтеризации — источник образования отходов масложировой промышленности

Растительные масла, направляемые в торговую сеть в расфасованном виде в бутылках или в полимерной таре, должны быть совершенно прозрачными. В оболочке семян подсолнечника содержатся воскоподобные вещества, которые растворяются в масле [6]. Воски вызывают помутнение и образование твердого осадка в масле при хранении, ухудшают не только внешний вид, но и отрицательно влияют на технологические свойства масел: снижение фильтруемости, блокирование катализаторов гидрогенизации, вспенивание и эмульгирование масла при использовании в кулинарии. Для получения масла, не содержащего воскоподобных веществ, используют метод низкотемпературной фракционной кристаллизации в изотермическом режиме, называемом винтеризацией или «вымораживанием» масла. Винтеризация заключается в медленном охлаждении масла и выдержке его при низкой положительной температуре 8–12°С с последующим отделением осадка фильтрацией [2, 6]. Для повышения эффективности очистки малоконцентрированной суспензии масла процесс проводят фильтрованием с использованием диатомитового порошка — кизельгура в количестве 0,1–1 % от массы масла. В результате получают рафинированное масло и отходы, которые состоят из кремнезема и восковых веществ. Эти отходы 4 класса опасности в соответствии с [7] называют пасто-

образными фильтровочными и поглотительными отработанными массами (далее — отработанные массы). Малоопасные отработанные массы направляются предприятиями на полигон для хранения, что в результате биологического разложения и самовоспламенения приводит к негативным воздействиям на окружающую среду.

2. Характеристика пастообразных фильтровочных и поглотительных отработанных масс

Восковые вещества в составе отработанных масс представляют собой сложные смеси с преобладающим содержанием растительных восков — эфиров высокомолекулярных одноосновных жирных кислот и высокомолекулярных одноатомных спиртов (реже двухатомных) [8]. Воски в чистом виде представляют собой пластичные и твердые вещества, для которых характерны температура плавления 70–75°С, малая вязкость в расплавленном состоянии, непрозрачность и гидрофобность. Воски не растворимы в воде и труднорастворимы в органических растворителях. При последующем охлаждении таких растворов восковые эфиры постепенно выпадают из них в виде хлопьевидных или тонкодисперсных осадков [9].

Авторами продолжены исследования восковых веществ в составе отработанных масс — отхода масложирового комбината для обоснования возможности использования в технологии обезвреживания нефтесодержащих отходов. Определены основные физико-химические характеристики отхода (табл. 1): плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900 [10], водопоглощение в состоянии высушенных до постоянной массы по ГОСТ 26713 [11], зольность при температуре $600 \pm 25^\circ\text{C}$ по ГОСТ 1461 [12]. Количество масла и органических веществ определено методом непрерывной экстракции гексаном и хлористым метиленом в аппарате Сокслета по ГОСТ 12801 [13].

3. Установление состава и структуры веществ в отработанных массах методом хромато-масс-спектрометрии

При использовании хромато-масс-спектрометрии на спектрометре GCMS-QP2010S (колонка Rt_x -5MS длиной 30,0 м и

Таблица 1. Физико-химическая характеристика отработанных масс

Внешний вид	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Зольность, %	Содержание масла, %	Содержание органической части, %
пастообразная масса темно-желтого цвета	1,13	2,00	40,13	3,78	59,87

Таблица 2. Данные хроматографии для 10 максимальных пиков

Соединение	Время выхода, τ , мин	Содержание, % об.
1	5,308	7,08
2	5,383	11,78
3	5,583	25,79
4	6,517	7,67
5	7,767	3,63
6	8,058	4,75
7	8,667	3,52
8	8,733	4,00
9	8,817	10,17
10	9,383	21,61

диаметром 0,25 мм) из сложной смеси компонентов экстракта органической части отработанных масс в хроматограмме рассмотрены 10 наиболее интенсивных пиков веществ 1–10 со временем выхода 5,308–9,383 мин. (рис. 1, табл. 2).

В пробе в наибольшем количестве присутствуют вещества 2, 3 и 10: карбоновые кислоты, пантолактон, сложные эфиры высокомолекулярных спиртов, определенные в результате анализа масс-спектров по программе “GCMS solutions” версия 1.10 с высокой степенью вероятности до 97% (табл. 2).

Сложные эфиры. Известно [2, 10], что основными веществами растительных восков являются сложные эфиры высших алифатических спиртов и карбоновых кислот. По данным хроматографии установлен 21,61 % об. сложного эфира изобутиловой кислоты и октадеканового спирта (10) (рис. 1, табл. 2). Структура установлена по масс-фрагментации молекулярного иона M^+ с m/z 340 (рис. 2, табл. 3). Первоначально молекулярный ион распадается с образованием характеристического иона $C_3H_7OCO^+ + 2H$ с m/z 89 и с уходом из углеводородной части атома водорода и молекулы ацетилена — иона с m/z 224. Далее происходит типичная для непредельных углеводородов масс-фрагментация с отщеплением радикала C_5H_{11} , молекул этилена, циклопропана.

Углеводороды. Рассмотрены наиболее вероятные масс-спектры соединений 6 и 8 (рис. 1, табл. 3).

Непредельные углеводороды. По данным хроматографии установлен 4,75% об. непредельного углеводорода 3-тридекена (6) (рис. 1, табл. 2). Структура определена по масс-фрагментации молекулярного иона M^+ с m/z 182 под действием электронного удара. Первоначально молекулярный ион распадается с уходом радикала C_5H_{11} . Далее происходит фрагментация катиона с m/z 111 по двум направлениям, характерная для непредельных углеводородов (рис. 2). По первому направлению идет отрыв молекул циклопропана, этилена с образованием пропенилий-катиона с m/z 41. Второе направления фрагментации иона с m/z 111 связано с отщеплением молекул этилена вплоть до катиона с m/z 27. Однако ион с массой 83 при уходе циклопропана преобразуется в катион с m/z 41.

Предельные углеводороды. По данным хроматографии установлено 4,00 % об. предельного углеводорода 2,4,6,10-тетраметилгептадекана (8) (рис. 1, табл. 2). Учитывая неустойчивость молекулярного иона под действием электронного удара структура установлена по масс-фрагментации катиона $[M-85]^+$ в результате ухода радикала C_6H_{13} (рис. 3, табл. 3).

Последующая фрагментация происходит с последовательным отрывом молекул эти-

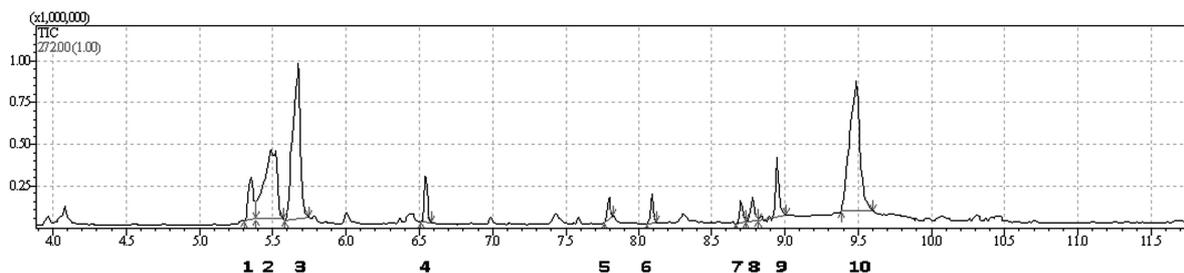


Рис. 1. Хроматограмма органической части отработанных масс

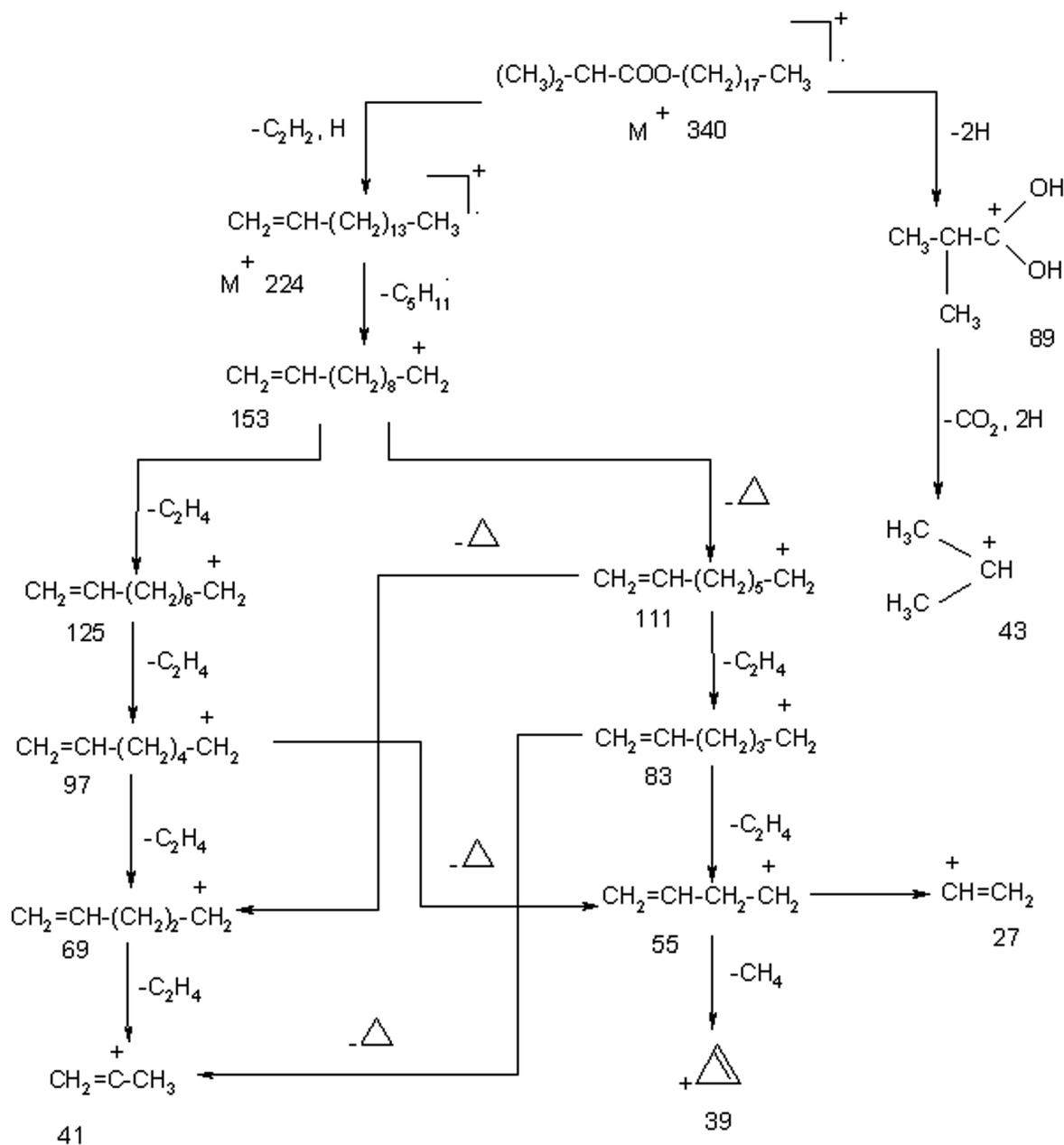


Рис. 2. Схема масс-фрагментации сложного эфира изобутиловой кислоты и октадеканового спирта (10)

Таблица 3. Масс-спектры соединений 1–10

Соединение (вероятность, %)	Брутто-формула, (M)	Значение m/z (J _{отн} , %)*
1 (77)	C ₁₀ H ₂₀ O, (156)	138 (14,4), 109 (51,6), 95 (4,4), 81 (100,0), 67 (26,0), 55 (26,8), 41 (20,0)
2 (96)	C ₆ H ₁₂ O ₂ , (116)	99 (0,8), 87 (12,4), 60 (100,0)
3 (97)	C ₆ H ₁₀ O ₃ , (130)	130 (0,2), 86 (0,4), 71 (100,0), 53 (9,2), 43 (59,2), 41 (40,0)
4 (89)	C ₉ H ₁₈ O, (142)	113 (0,8), 85 (3,2), 57 (100,0), 41 (80,0)
5 (84)	C ₁₁ H ₂₄ O, (172)	154 (0,4), 111 (4,8), 83 (40,8), 57 (40,0), 41 (68,4)
6 (91)	C ₁₃ H ₂₆ , (182)	182 (6,0), 111 (6,0), 83 (26,0), 69 (50,0), 55 (68,4), 41 (100,0), 27 (22,8)
8 (91)	C ₂₁ H ₄₄ , (296)	211 (1,2), 169 (0,4), 141 (3,6), 113 (5,2), 99 (4,8), 85 (23,6), 71 (63,2), 57 (100,0), 43 (89,6), 41 (35,2)
10 (91)	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ , (340)	340 (4,0), 224 (2,0), 153 (1,2), 125 (6,0), 111 (10,8), 97 (24,0), 89 (100,0), 83 (26,8), 69 (26,8), 55 (40,4), 43 (70,0), 41 (32,0)

* Приведены пики M⁺ и наиболее интенсивные ионы.

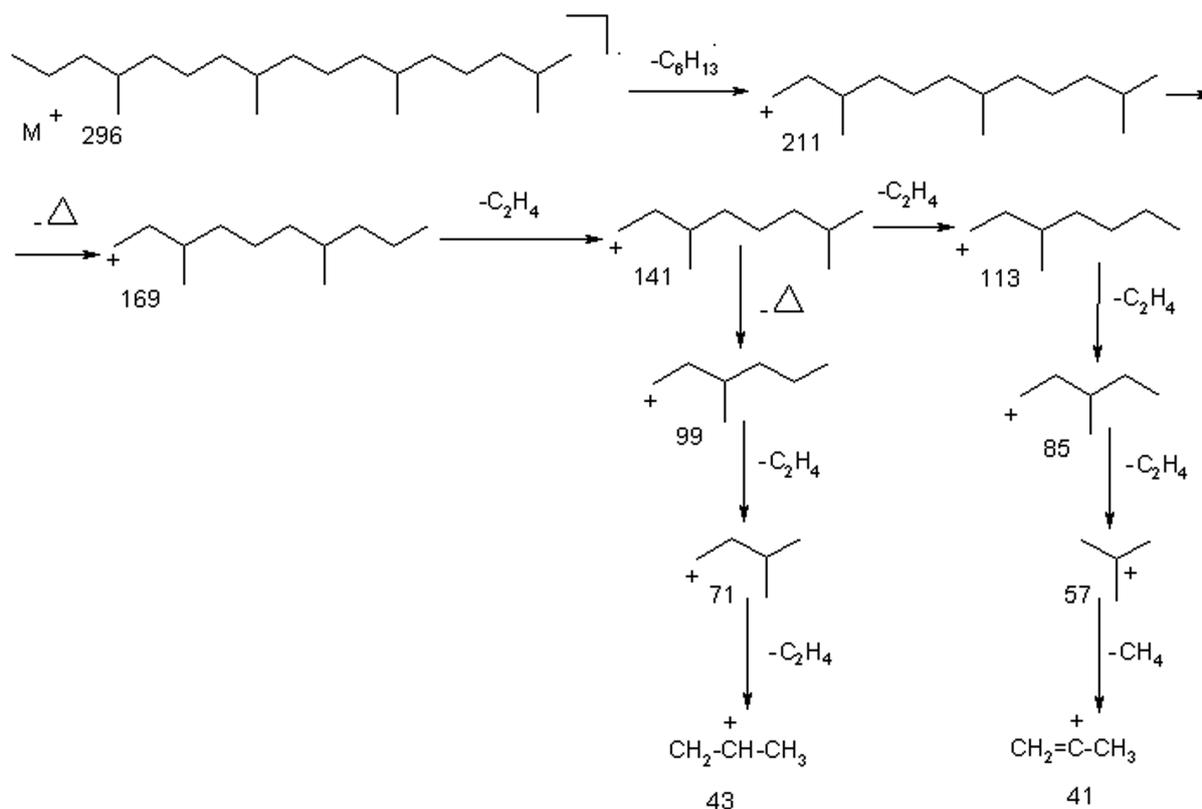


Рис. 3. Схема масс-фрагментации 2,4,6,10-тетраметилгептадекана (8)

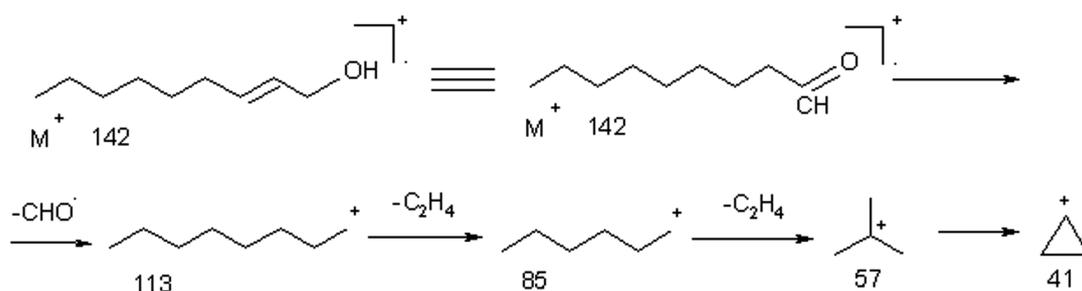


Рис. 4. Схема масс-фрагментации 2-нонен-1-ола (4)

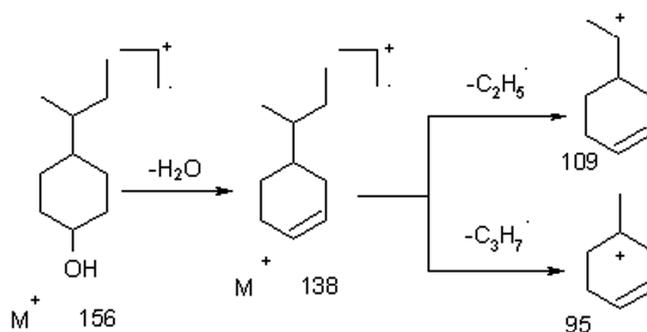


Рис. 5. Схема масс-фрагментации 4-цис-бутилциклогексанола (1)

лена, циклопропана и ведет к образованию максимального интенсивного пика карбенивого иона (третбутилий-катион) с m/z 57. Ионы с m/z 211 и 141, имеющие 2-метилзамещение, первоначально фрагментируются с уходом изопропильного радикала. Наличие разветвления углеводородной цепи доказывается уходом циклопропана, при линейной структуре — расщепление происходит с уходом этилена.

Спирты. По данным хроматографии установлены доли 7,08, 7,67 и 3,63 % об. 4-цис-бутилциклогексанола (5), 2-нонен-1-ола (4) и ундеканола (1), соответственно (рис. 1).

За счет кетенольной таутомерии непредельный спирт 4 трансформируется в альдегид с первоначальной фрагментацией отщеплением радикала СНО (рис. 4, табл. 3). Последующий уход молекул этилена от иона с m/z 113 приводит к образованию максимального пика с m/z 41.

В пользу отнесения соединений 1 и 5 к предельным спиртам свидетельствует присутствие иона $[M-18]^+$, за счет быстрой дегидратации с образованием непредельных углеводородов (рис. 5). Далее происходит распад по схеме, типичной для непредельных углеводородов (рис. 2, табл. 3).

Карбоновые кислоты и их производные. По данным хроматографии уста-

новлен 11,78 % об. гексановой кислоты (2) и 25,79 % об. пантолактона (3) (рис. 1). Структура гексановой кислоты определена по масс-фрагментации молекулярного иона M^+ с m/z 116 (табл. 3). По масс-фрагментации пантолактона установлено, что первоначально молекулярный ион M^+ с m/z 130 (табл. 3) трансформируется в оксетан с m/z 86 с уходом молекулы углекислого газа и далее с отрывом радикала CH_3 — в максимальный катион с m/z 71.

Данные хромато-масс-спектрометрии органической части отработанных масс, полученной экстракцией хлористого метилена, указывают на присутствие сложных эфиров, непредельных и предельных углеводородов и спиртов, пантолактона и карбоновых кислот [14].

ИК-спектры, полученные на приборе Infra LUMFT-02 в области $3000-650\text{ см}^{-1}$, подтверждают наличие этих классов органических соединений в соответствии с полосами поглощения функциональных групп. Интенсивные полосы при 2926 и 2853 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям метиленовых групп ($\nu_{as}CH_2$ и ν_sCH_2). Для непредельных углеводородов характерны полосы $C=C$ связи в области 1633 см^{-1} . Полосы в области 1460 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям групп CH_2 . Полосы

в области 3355–3485 см⁻¹ говорят о валентных колебаниях связи О–Н. Интенсивная полоса в области 1736 см⁻¹ соответствует карбонильной группе сложного эфира или лактона, а полосы при 1300–1000 см⁻¹ — колебаниям связи С–О [15].

Заключение

Полученные данные о свойствах отработанных масс, составе их органической части, содержащей сложную смесь восковых веществ, дополняют сведения об отходах масложировой промышленности и создают основу для определения перспективных путей их использования как вторичных материальных ресурсов.

Методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии установлен состав экстракта отходов, в который входят сложные эфиры высокомолекулярных алифатических спиртов, высокомолекулярные углеводороды, спирты, а также лактоны, карбоновые кислоты, из которых восковые вещества составляют 48,74 % об.

Наличие восковых веществ в составе отработанных масс позволит использовать такие отходы, как и технические животные жиры (триглицериды), в качестве модификатора при обезвреживании нефтесодержащих отходов химическим способом, что уменьшит техногенную нагрузку на окружающую среду.

Литература

1. Морозов Ю. Н. Анализ масложирового рынка России и возможные перспективы развития // *Масла и жиры*. 2012. № 7. С. 4–6.
2. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность: учеб.-справ. пособие / Корнена Е. П., Калманович С. Ю., Мартовщук Е. В., Терещук Л. В., Мартовщук В. И., Позняковский В. М.; под общ. ред. Позняковского В. М. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007. 272 с.
3. Попова Л. В. и др. Нетрадиционные методы утилизации побочных продуктов масложировой промышленности // *Экология производства*. 2012. № 12. С. 42–45.
4. Пат. 2347805 РФ, МПК С11В3/00. Способ безотходной утилизации отработанных диатомитовых и перлитовых фильтровальных порошков, используемых при производстве рафинированных растительных масел / Цатурян А. С. Авдеев А. А., Красавцев Б. Е., Масликов В. А., Симкин В. Б.
5. Токарев П. В. О рециклинге отработанных фильтропорошков при винтеризации // *Масложировая промышленность*. 2008. № 1. С. 30.
6. Берёзов С. П. Применение перлита Nordisk Perlite в процессе винтеризации масел // *Масла и жиры*. 2010. № 5–6. С. 14–17.
7. Приказ РФ от 2 декабря 2002 года № 786 «Об утверждении федерального классификационного каталога отходов» (с изменениями на 30 июля 2003 года).
8. Голдовский А. М. Теоретические основы производства растительных масел. М.: Пищепроиздат, 1958. 446 с.
9. Яценко С. М. Исследование и разработка процесса криогенного вымораживания растительных масел: автореф. дис. . . . канд. тех. наук. Воронеж, 2001. 23 с.
10. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением № 1).
11. ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка.
12. ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности.
13. ГОСТ 12801-98 Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства.
14. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Химия, 1973. 396 с.

Ключевые слова: винтеризация, хромато-масс-спектрометрия, отработанные массы, утилизация отходов.

Статья поступила 4 октября 2013 г.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

© Косулина Т. П., Цокур О. С., Левашов А. С., Лукина Д. Ю., 2013