

УДК 66.061.34+66.095.132+66.094.942

*С.Р. Мельник, Ю.О. Роговий, Ю.Р. Мельник, М.О. Замула***ЗАКОНОМІРНОСТІ ОБРОБЛЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОЇ ВІДБІЛЬНОЇ ГЛИНИ
ЕСТЕРО-АЛЬДЕГІДНОЮ ФРАКЦІЄЮ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Встановлено закономірності екстрагування естеро-альдегідною фракцією (ЕАФ) адсорбату з відпрацьованої відбільної глини (ВВГ) соняшникової олії з вмістом адсорбованих речовин 34,1%, зокрема вільних жирних кислот (ВЖК) 19,2% і вологістю 11,1%. Визначено вплив температури (50 та 70°C), тривалості (60 і 120 хв) екстрагування та масового співвідношення ЕАФ:ВВГ ((2–4):1) на показники екстрагування. Виявлено, що підвищення вищевказаних параметрів процесу збільшує ступінь екстрагування адсорбату та ВЖК із відбільної глини, який за температури 70°C, тривалості екстрагування 120 хв і масового надлишку ЕАФ:ВВГ=4:1 досягає 41,9 і 34,4%, відповідно. Виявлені оптимальні умови вилучення ВЖК із відпрацьованої відбільної глини. Встановлено, що на поверхні відбільної глини наявні сильні кислотні центри, кислотність свіжої, відпрацьованої та обробленої ЕАФ відбільної глини становить 0,79, 0,77 та 0,74 ммоль Н⁺/г, а основність свіжої глини – 0,073 ммоль ОН⁻/г, що вказує на здатність відбільної глини каталізувати реакцію естерифікації ВЖК етанолом. Показано придатність одержаного екстракту для одержання етилових естерів ВЖК.

Ключові слова: відпрацьована відбільна глина, естеро-альдегідна фракція, вільні жирні кислоти, естерифікація, жир, екстрагування, регенерація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-21-30

Вступ

На стадії відбілювання нерафінованої олії утворюється велика кількість відпрацьованої відбільної глини (ВВГ, spent bleaching earth, SBE), яка містить 20–50% низькоякісної олії, наявні в ній пігменти (хлорофіл і β-каротиноїди), мило, вільні жирні кислоти, фосфоліпіди, метали, продукти окиснення олії тощо. Станом на сьогодні загальна кількість відпрацьованої відбільної глини в світі становить 1–2 млн.т на рік. Прогнозовано ця кількість зростатиме [1].

Зазвичай ВВГ утилізують на звалищах, що є дорогим методом через необхідність її правильного захоронення, а також неекологічним і неефективним використанням потенційно корисного та цінного побічного продукту. Для повної регенерації ВВГ необхідна термічна, а відтак хімічна активація з подальшим використанням глини як

адсорбенту барвників, пестицидів, іонів важких металів Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Cr⁶⁺ із стічних вод у хімічній промисловості, а в суміші зі свіжою відбільною глиною для рафінування олії, адсорбенту для зниження інтенсивності забарвлення лакофарбових виробів, осушувача повітря. Також пропонують використовувати ВВГ для виробництва вогнетривкої цегли, керамічної плитки, паливних брикетів, біоорганічного добрива. Адсорбат, вилучений із ВВГ, за умови вдосконалення технології трансестерифікації та використання відносно недорогих хімічних речовин як екстрагента пропонують застосовувати як сировину для виробництва біодизелю [2].

Використання метанолу, етанолу, ізопропанолу, петролейного ефіру, пентану, гексану і гептану для вилучення олії та її мінерних компонентів (>40%) із відпрацьованої відбільної гли-

© С.Р. Мельник, Ю.О. Роговий, Ю.Р. Мельник, М.О. Замула, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The regularities of spent bleached earth treatment with the ester-aldehyde fraction

ни рафінації пальмової олії, показало вищу ефективність вилучення адсорбату полярними спиртами, за винятком метанолу, ніж неполярними вуглеводнями. Тривалість оброблення ВВГ адсорбентами становила від 20 до 160 хв. Використання спиртів як екстрагентів, порівняно з вуглеводнями, суттєво збільшує ступінь вилучення з ВВГ вільних жирних кислот (ВЖК). Це погіршує якість екстрагованої з глини олії, проте вказує на придатність використання екстракту як сировини для одержання біодизелю. Вміст ВЖК у всіх відновлених оліях є вищим, ніж у сирій пальмовій олії (3–5%), що пояснюють гідролізом деяких тригліцеридів, який каталізують кислотні центри відбільної глини [3].

Наведені вище результати і висновки досліджень підтвердив термогравіметричний аналіз ВВГ, який показав, що метанол екстрагує 23,5% із 35% адсорбованих компонентів сирової пальмової олії, водяна пара – 20,0%, а н-гексан – 15,7%. Вищу ефективність метанолу і водяної пари, як і спиртів у попередній роботі, під час обробки ВВГ пояснюють їх полярністю. Біодизель, одержаний із олії, екстрагованої з ВВГ н-гексаном, містить приблизно 56,8% метилового естеру 9,12-октадекадієнової кислоти (18:2) та 31,8% метилового естеру 9-октадеканової (18:1) кислоти. Основними компонентами біодизелю (79,9%), синтезованого з екстрагованої метанолом олії, є метилові естери гексадеканової (16:0) кислоти та незначна кількість метилових естерів октадеканової (18:0) і 9,12-октадекадієнової (18:2) кислоти. Загальний вміст метилових естерів жирних кислот, синтезованих із адсорбату, екстрагованого н-гексаном, вищий, ніж отриманих із екстрагованого метанолом адсорбату [4].

Екстрагування олії з відбільної глини ацетоном із подальшим її використанням як палива та подальшої регенерації самої відбільної глини вважають найкращим варіантом в рамках проведених досліджень, оскільки досягнуто зменшення кількості відходів разом із отриманням додаткового джерела енергії [1]. Вказано, що достатня ефективність технології можлива за умови лише централізованого перероблення відбільної глини.

Досліджено вплив відношення кількості твердої речовини ВВГ до кількості розчинника на ефективність вилучення адсорбату н-гексаном. Збільшення співвідношення тверда речовина:розчинник від 1:1 до 1:7 забезпечує ступінь екстрагування адсорбату пальмової олії 90%. Встановлено, що адсорбат, вилучений із ВВГ, має більший вміст ВЖК внаслідок тривалого гідролізу в результаті каталітичної дії відбільної глини, а їх

хімічний склад змінюється залежно від методу екстрагування, що впливає на якість біодизелю [5]. Також показано, що екстрагована олія, незалежно від кількості використаного розчинника, має нижчу якість, ніж сира олія, тому її буде важко очистити до хорошої якості та стабільності.

Екстрагування метилетилкетонам, ацетоном, петролейним ефіром і гексаном адсорбату з ВВГ рафінації кукурудзяної олії за температури 25°C протягом 5 хв забезпечує ступінь вилучення адсорбату 72, 67, 60 і 42%, відповідно [6].

Досліджено трансестерифікацію адсорбату ВВГ етиловим спиртом *in-situ* в присутності каталізаторів NaOH або KOH із подальшою активацією частково регенованої глини сірчаною кислотою. Метою дослідження була максимальна регенерація ВВГ. Встановлено, що за умов дослідження відновлюється лише 24% адсорбційної здатності відбільної глини порівняно зі свіжим адсорбентом [7].

Як варіанти екстрагування адсорбату з відбільної глини розглядають її оброблення водою або діоксидом вуглецю в надкритичному стані, екстрагування парою або розчинником із подальшим використанням мембранної технології розділення компонентів екстракту [8]. Ці спеціалізовані методи вилучення адсорбату з ВВГ наразі мають обмежене застосування, оскільки вимагають значних капіталовкладень і складного обладнання.

Очевидно, що пошук шляхів ефективного перероблення відпрацьованої відбільної глини з одержанням продуктів на основі її адсорбату є важливим завданням сьогодення, що має екологічне та економічне значення. Високий вміст вільних жирних кислот, які містяться в адсорбаті, робить його є потенційною сировиною для одержання естерів, а застосування спиртовмісних побічних продуктів зокрема виробництва спирту-ректифікату дасть змогу мінімізувати економічні витрати на цей процес.

Мета дослідження: встановити закономірності екстрагування естеро-альдегідною фракцією виробництва ректифікованого спирту речовин, адсорбованих відбільною глиною в процесі рафінації соняшникової олії.

Методика експерименту

У дослідженнях використовували відпрацьовану відбільну глину ТОВ «Щедро» (м. Львів) із вмістом адсорбованих речовин 34,1%, зокрема вільних жирних кислот (ВЖК) – 19,2% (у перерахунок на лінолеву) і вологістю 11,1%, та естеро-альдегідну фракцію (ЕАФ) спиртового виробництва, міцністю 93,0 об.%.

Вміст води у ВВГ визначали висушуванням наважки глини в сушильній шафі до постійної маси за температури 105°C. Вміст адсорбату у ВВГ визначали спалюванням наважки глини в муфельній печі.

Незважаючи на наявність в ЕАФ та глини води, їх не зневоднювали, оскільки з технологічної точки зору це додаткові енергетичні затрати, а також і небажана можливість зміни хімічного складу адсорбату.

Вміст ВЖК в адсорбаті визначали потенціометричним титруванням наважки відбільної глини розчином лугу з додатковим використанням індикатора фенолфталеїну. Вміст адсорбованих кислот (у перерахунку на лінолеву кислоту) в адсорбаті розраховували за різницею концентрації іонів H^+ (у ммоль/г) у ВВГ і в чистому адсорбенті, домноженою на молярну масу лінолевої кислоти.

Кислотність свіжої, відпрацьованої та обробленої ЕАФ відбільної глини та основність свіжої глини визначали за їх взаємодією з водними розчинами аміаку та оцтової кислоти, відповідно [9,10].

Для якісної оцінки сили кислотних центрів за допомогою рН-метра METTLER TOLEDO SevenCompact визначили зміну водневого потенціалу суспензії свіжої відбільної глини в дистильованій воді, яку для вилучення розчиненого CO_2 попередньо прокип'ятили та охолодили до 20°C без доступу повітря. Наважку свіжої відбільної глини вносили у воду за інтенсивного перемішування і визначали зміну рН суспензії в часі [11].

Екстрагування адсорбату здійснювали в скляній двогорлій колбі зі зворотним холодильником і термopарою для контролю температури процесу. Середовище перемішували магнітною мішалкою з частотою обертання 600 xv^{-1} . У колбу наливали розраховану кількість естеро-альдегідної фракції та нагрівали її до необхідної температури при перемішуванні мішалкою. Після досягнення заданої температури в колбу вносили відбільну глину (рис. 1, поз. 1) і залишали суспензію при перемішуванні на екстрагування адсорбату. Після завершення екстрагування колбу охолоджували і фільтрували суспензію за допомогою вакуум-фільтра. Визначали масу одержаних осаду (рис. 1, поз. 2) і фільтрату та склали матеріальний баланс процесу екстрагування. Втрати речовин під час вищевказаних операцій не перевищували 10%.

Осад висушували в сушильній шафі за температури 98–100°C до сталої маси. Для внесення поправки на вміст летких компонентів у відпрацьованій глині в контрольному досліді висушували аналогічний зразок цієї глини. Висушені зраз-

ки охолоджували в ексикаторі.



Рис. 1. Зразки відбільної глини до (1) і після (2) оброблення естеро-альдегідною фракцією та зразок адсорбату (3) після упарювання екстрагенту

У фільтраті (екстракті) визначали кислотне число та вміст екстрагованого з глини адсорбату (ЕА). Розраховане кислотне число перераховували на лінолеву кислоту і розраховували частку (у %) цієї кислоти від загальної кількості екстрагованих речовин.

Вміст екстрагованого з глини адсорбату (рис. 1, поз. 3) визначали упарюванням летких компонентів фільтрату в фарфорових тиглях до досягнення незмінної маси залишку.

Відсоток екстрагованого з відбільної глини адсорбату (у перерахунку на повітряно-суху речовину (ПСР) відбільної глини) розраховували за формулою:

$$\omega_{EA/ПСР} = \frac{m_{EA}}{m_{ПСР}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_{EA} і $m_{ПСР}$ – маса екстрагованих із глини речовин адсорбату і маса наважки глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Відсоток екстрагованого з відбільної глини адсорбату (у перерахунку на абсолютно-суху речовину (АСР) відбільної глини) розраховували за формулою:

$$\omega_{EA/АСР} = \frac{m_{EA}}{m_{АСР}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де m_{EA} і $m_{АСР}$ – маса екстрагованих із глини ре-

човин адсорбату і маса абсолютно-сухої речовини глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Ступінь вилучення адсорбату з глини (у %) визначали за відношенням маси екстрагованих речовин до маси адсорбату в глині:

$$x_{EA} = \frac{m_{EA}}{m_A} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де m_{EA} і m_A – маса екстрагованих із глини речовин (екстрагованого адсорбату) і маса адсорбату в наважці глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Ступінь вилучення ВЖК із глини (у %) визначали за відношенням маси екстрагованих кислот до маси адсорбату в глині:

$$x_{ВЖК} = \frac{m_{ВЖК}}{m_A} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де $m_{ВЖК}$ і m_A – маса екстрагованих із глини ВЖК і маса адсорбату в наважці глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Відсоток екстрагованих із відбільної глини ВЖК від маси взятої на екстрагування глини розраховували за формулою:

$$\omega_{ВЖК} = \frac{m_{ВЖК}}{m_{ПСР}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

де $m_{ВЖК}$ і $m_{ПСР}$ – маса екстрагованих із глини ВЖК і маса наважки глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Вміст екстрагованих із відбільної глини ВЖК в екстракті розраховували за формулою:

$$\omega_{ВЖК/EA} = \frac{m_{ВЖК}}{m_{EA}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

де $m_{ВЖК}$ і m_{EA} – маса екстрагованих із глини кислот і маса адсорбату в наважці глини, яку брали на екстрагування, г, відповідно.

Дослідження планували за методикою трифакторного експерименту, де змінними параметрами були температура, тривалість екстрагування і масове співвідношення ЕАФ:ВВГ. Температура екстрагування становила 50 і 70°C, його тривалість – 60 і 120 хв, а масовий надлишок естеро-альдегідної фракції 2:1 і 4:1. Відповідно, кодовані фактори для температури t , тривалості екстрагування τ та надлишку естеро-альдегідної фракції n становили:

$$z_1 = \frac{t-60}{10}, \quad z_2 = \frac{\tau-90}{30} \quad \text{і} \quad z_3 = \frac{n-3}{1}. \quad (7)$$

Функціями відгуку були:

- ступінь вилучення адсорбату з ВВГ (у %);
- ступінь вилучення ВЖК із глини (у %);
- вміст екстрагованих із відбільної глини ВЖК в екстракті.

За значеннями функцій відгуку побудовані рівняння регресії

$$y = b_0 + b_1 z_1 + b_2 z_2 + b_3 z_3 + b_{12} z_1 z_2 + b_{13} z_1 z_3 + b_{23} z_2 z_3 + b_{123} z_1 z_2 z_3, \quad (8)$$

розраховані коефіцієнти регресії b_i , та встановлена залежність

$$y = f(t, \tau, n). \quad (9)$$

Коефіцієнти b_i розраховували як скалярний добуток стовпця з кодованими факторами z_i та функції відгуку y_i , поділений на кількість експериментів ($N=8$). Значимість коефіцієнтів b_i перевіряли за критерієм Стьюдента, а адекватність рівняння регресії за критерієм Фішера.

Естерифікацію екстракту, який містив ВЖК, етиловим спиртом, що входить до складу ЕАФ, здійснювали за стаціонарних умов у присутності доданої *p*-толуенсульфонової кислоти як катализатора протягом 120 хв за температури 70°C у круглодонній колбі зі зворотним холодильником. Реакційну суміш перемішували магнітною мішалкою з частотою обертання 400 хв⁻¹.

Результати та обговорення

Закономірності екстрагування естеро-альдегідною фракцією адсорбату з відпрацьованої відбільної глини досліджено за масового співвідношення ЕАФ:ВВГ=2:1 і 4:1. Температура екстрагування становила 50 і 70°C, а його тривалість – 60 та 120 хв. Результати дослідження наведені в табл. 1 і на рис. 2–7.

Встановлено, що з підвищенням температури і збільшенням тривалості екстрагування та масового співвідношення ЕАФ:ВВГ частка екстрагованого адсорбату збільшується і за температури 70°C, тривалості екстрагування 120 хв і надлишку ЕАФ:ВВГ=4:1 становить 16,1% на АСР відбільної глини. Найнижче значення частки екстрагованого з відбільної глини адсорбату (4,3%) досягається за температури 50°C, тривалості екстрагування 60 хв і співвідношення ЕАФ:ВВГ=2:1 (табл. 1).

Ступінь екстрагування жиру, ВЖК та інших адсорбованих компонентів відпрацьованої відбільної глини збільшується з підвищенням температури, збільшенням тривалості екстрагування та надлишку естеро-альдегідної фракції відносно маси ВВГ.

З табл. 1 і рис. 2–5 очевидно впливає, що

збільшення тривалості екстрагування до 120 хв за вищої температури (70°C), і вищого масового співвідношення ЕАФ:ВВГ (4:1) дає змогу досягнути ступеня вилучення адсорбованих відбільною глиною речовин 41,9%, а максимальний ступінь вилучення вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) становить 34,4% від їх кількості у відпрацьованій відбільній глині (табл. 1, рис. 2–5).

Водночас, як видно з рис. 6, 7, підвищення температури, збільшення тривалості екстрагування та надлишку естеро-альдегідної фракції до відпрацьованої глини веде до зменшення вмісту екстрагованих ВЖК в екстракті.

Таку закономірність можна пояснити реакцією між частиною екстрагованих ВЖК і етиловим спиртом на сильних кислотних центрах відбільної глини з утворенням естерів.

За результатами досліджень для залежностей

ступеня вилучення адсорбату і ВЖК із відпрацьованої відбільної глини та вмісту екстрагованих вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) в екстракті від параметрів процесу екстрагування розраховані коефіцієнти рівнянь регресії для трифакторного експерименту. З цих рівнянь після проведення трьох паралельних дослідів за допомогою критерію Стюдента вилучені незначимі коефіцієнти, а адекватність рівнянь регресії перевірена за критерієм Фішера, який становив від 0,19 до 1,7 і був значно нижчим за табличний (19,36).

Зокрема, залежність ступеня вилучення адсорбату від температури, тривалості екстрагування та масового надлишку ЕАФ описує рівняння:

$$x_{\text{ЕА}} = 27,8 + 4,9t + 5,0\tau + 5,5n + 2,1tn - 2,0\tau n,$$

залежність ступеня вилучення ВЖК із глини – рівняння:

Таблиця 1

Показники процесу екстрагування адсорбату з відпрацьованої відбільної глини естеро-альдегідною фракцією

Температура, °С	Час, хв	ЕАФ:ВВГ (мас.)	ЕА, %		Ступінь вилучення, %		Екстраговані ВЖК, %	
			на ПСР ВВГ	на АСР ВВГ	адсорбату	ВЖК	на адсорбат	на ЕА
50	60	2	3,8	4,3	11,2	14,9	8,4	74,6
70	60	2	6,6	7,4	19,3	11,6	6,5	33,9
50	120	2	9,5	10,6	27,8	18,7	10,5	38,0
70	120	2	10,5	11,8	30,8	27,5	15,5	50,2
50	60	4	7,4	8,4	21,8	25,1	14,1	64,8
70	60	4	13,2	14,8	38,6	30,4	17,1	44,3
50	120	4	10,5	11,8	30,8	20,4	11,5	37,3
70	120	4	14,3	16,1	41,9	34,4	19,4	46,2

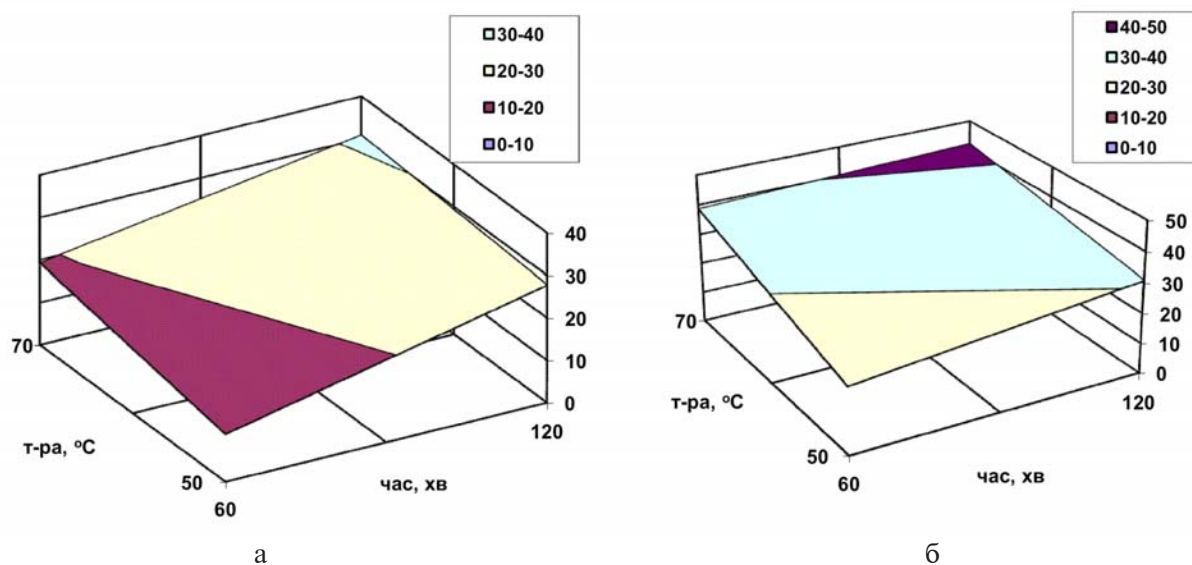


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення (%) адсорбату з глини від тривалості і температури екстрагування. Масове співвідношення ЕАФ:ВВГ: а – 2:1; б – 4:1

$$x_{\text{ВЖК}} = 7,0 - 0,47t - 0,19\tau + 12,34n + 0,087tn - 0,085\tau n,$$

а вміст вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) в екстракті – рівняння:

$$\omega_{\text{ВЖК/ЕА}} = 477,7 - 6,86t - 4,02\tau - 65,5n + 0,064t\tau + 1,09tn + 0,59\tau n - 0,0098t\tau n.$$

Визначені експериментально та розраховані

за рівняннями регресії значення показників екстрагування адсорбату ВВГ естеро-альдегідною фракцією наведені в табл. 2.

Аналіз одержаних рівнянь регресії вказує, що залежності ступеня вилучення адсорбату і ВЖК від температури, тривалості екстрагування та масового надлишку ЕАФ є монотонно зростаючими функціями, а залежність вмісту вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) в екстракті від вказаних параметрів – монотонно спадаючою функцією.

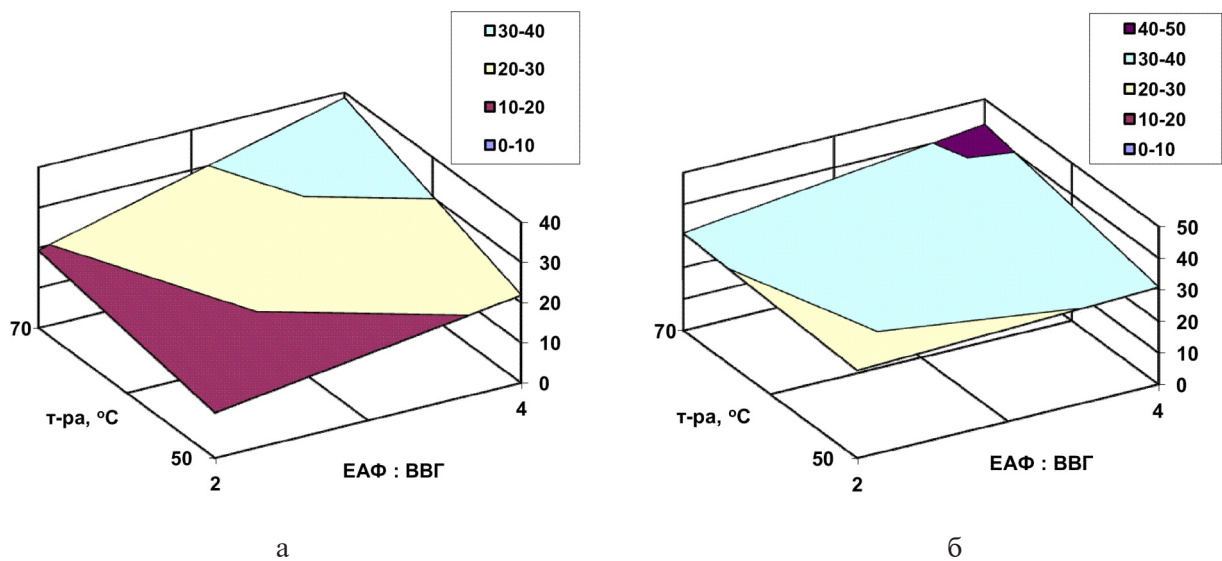


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення (%) адсорбату з глини від масового співвідношення ЕАФ:ВВГ і температури екстрагування. Тривалість екстрагування: а – 60 хв; б – 120 хв

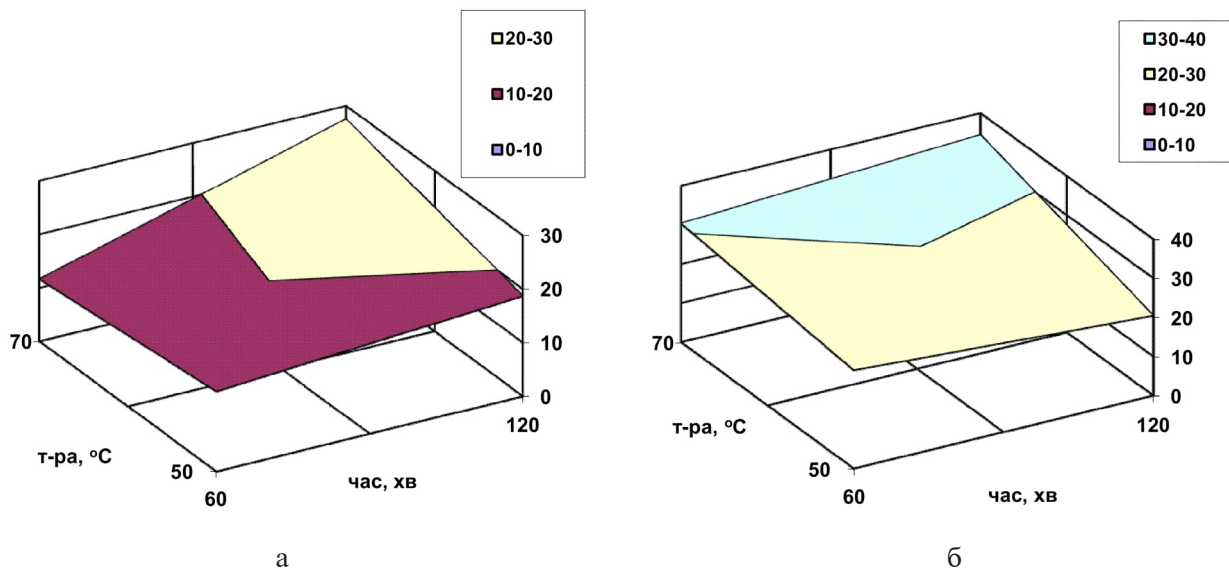


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення ВЖК (%) із глини від тривалості і температури екстрагування. Масове співвідношення ЕАФ:ВВГ: а – 2:1; б – 4:1

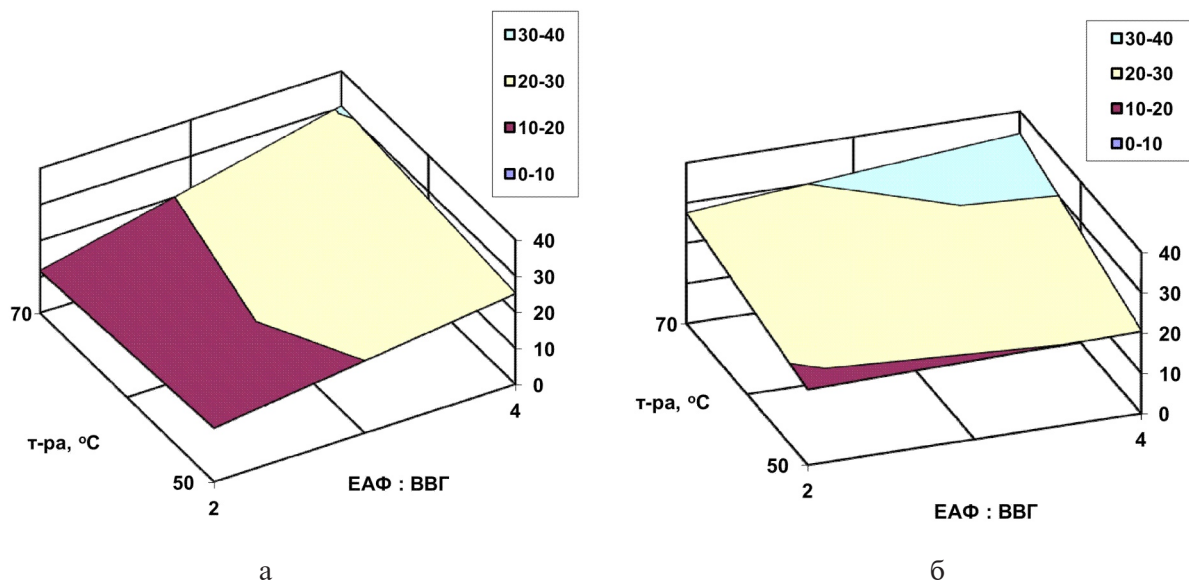


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення ВЖК (%) із глини від масового співвідношення ЕАФ:ВВГ і температури екстрагування. Тривалість екстрагування: а – 60 хв; б – 120 хв

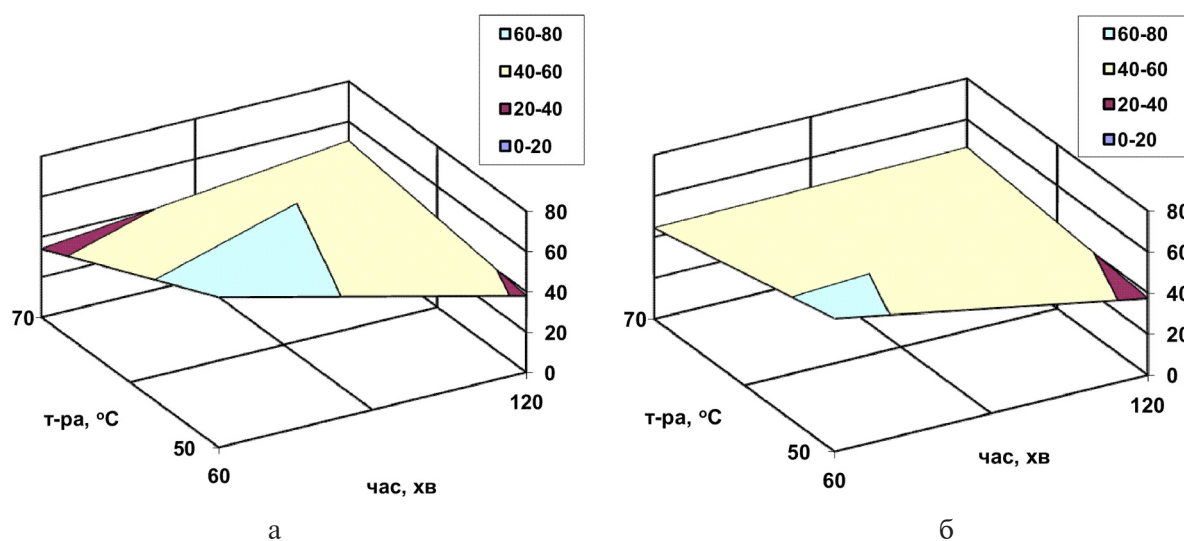


Рис. 6. Залежність вмісту екстрагованих вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) в екстракті від масового співвідношення ЕАФ:ВВГ і температури екстрагування. Тривалість екстрагування: а – 60 хв; б – 120 хв

Очевидно, якщо метою є максимальне вилучення естеро-альдегідною фракцією адсорбованих речовин ВВГ, то оптимальними умовами є максимальні температура, тривалість екстрагування та надлишок ЕАФ. Якщо ж метою є максимальне вилучення ВЖК із відпрацьованої відбільної глини із забезпеченням задовільного ступеня екстрагування адсорбату, то необхідно зменшувати надлишок ЕАФ:ВВГ до 2:1 і вести екстрагування за

температури 70°C протягом 120 хв, або зменшити тривалість екстрагування до 60 хв при збереженні масового надлишку ЕАФ:ВВГ=4:1 (табл. 2).

Оскільки загальний вміст води в ЕАФ та відпрацьованій відбільній глині становив від 7,8 до 8,4 мас.%, то її вплив на процес екстрагування адсорбату за досліджуваних умов можна вважати однаковим.

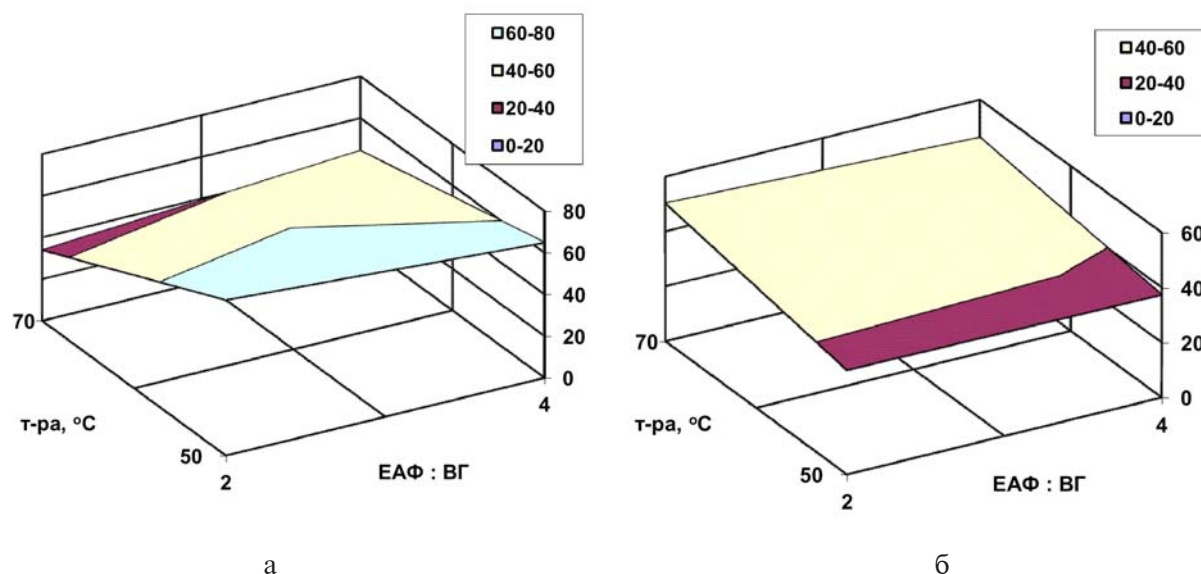


Рис. 7. Залежність вмісту екстрагованих вільних жирних кислот (% у перерахунку на лінолеву) в екстракті від тривалості та температури екстрагування. Масове співвідношення ЕАФ:ВВГ: а – 2:1; б – 4:1

Таблиця 2

Експериментальні та розрахункові значення показників екстрагування адсорбату ВВГ естеро-альдегідною фракцією

Температура, °C	Час, хв	ЕАФ:ВВГ (мас.)	Ступінь вилучення адсорбату, %		Ступінь вилучення ВЖК, %		Вміст ВЖК, %, на лінолеву в екстракті	
			експ.	розн.	експ.	розн.	експ.	розн.
50	60	2	12,5	12,7	14,9	13,0	74,6	74,6
70	60	2	18,0	17,1	11,6	13,1	33,9	33,6
50	120	2	26,5	26,5	18,7	17,4	38,0	36,8
70	120	2	32,0	32,3	27,5	28,9	50,2	49,0
50	60	4	23,2	23,3	25,1	27,4	64,8	64,6
70	60	4	37,2	37,0	30,4	28,1	44,3	44,0
50	120	4	29,4	29,5	20,4	21,9	37,3	38,6
70	120	4	43,3	43,3	34,4	33,1	46,2	47,4

Одержаний екстракт із високим вмістом ВЖК можна використати як суміш реагентів для естерифікації етиловим спиртом наявних у ньому ВЖК і трансестерифікації екстрагованих жирів. Перспективними каталізаторами цього процесу є катіоніти в Н-формі та з іммобілізованими іонами металів чи оксиди металів, насамперед оксид цинку, які виявляють високу активність у присутності високого вмісту води в реакційній суміші [12,13]. Також можна розглядати перспективність використання знежиреної ВВГ як наповнювача гуми, який покращує її технологічні властивості [14].

Визначений діапазон зміни рН суспензії свіжої відбільної глини (рис. 8) вказує на наявність на її поверхні сильних кислотних центрів.

Кислотність свіжої, відпрацьованої та обробленої ЕАФ відбільної глини становила 0,79, 0,77 та 0,74 ммоль Н⁺/г, а основність свіжої глини була на порядок нижчою і становила 0,073 ммоль ОН⁻/г, що вказує на здатність відбільної глини каталізувати реакцію естерифікації ВЖК етанолом.

Для підтвердження можливості реакції між ВЖК і етиловим спиртом із утворенням естерів під час екстрагування адсорбату в стаціонарних умовах за температури 70°C проведено естерифікацію в одному з екстрактів у присутності *n*-толуенсульфонової кислоти як каталізатора. Встановлено, що через 120 хв реакції кислотне число екстракту зменшується з 12,1 до 9,1 мг КОН/г, що відповідає конверсії ВЖК 29,4% і під-

тверджує гіпотезу про можливість утворення етилових естерів ВЖК під час оброблення ВВГ естеро-альдегідною фракцією.

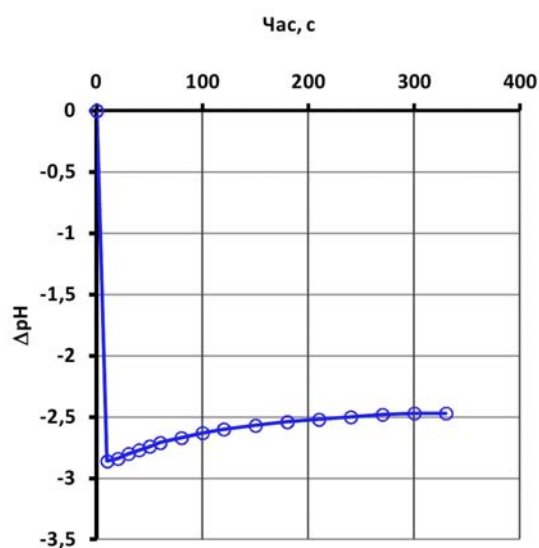


Рис. 8. Зміна водневого потенціалу водної суспензії свіжої відбільної глини з часом. Момент внесення глини в дистильовану воду прийнято за 0 с

Висновки

Встановлено, що з підвищенням температури, тривалості екстрагування і масового надлишку ЕАФ ступінь екстрагування адсорбату і ВЖК із відбільної глини збільшується і досягає 41,9 і 34,4% за 70°C, тривалості екстрагування 120 хв і масового надлишку ЕАФ:ВВГ=4:1, відповідно. Показано, що оптимальними умовами для максимального вилучення ВЖК і забезпечення задовільного ступеня екстрагування адсорбату є співвідношення ЕАФ:ВВГ до 2:1, температура 70°C і тривалість процесу 120 хв, або зменшення тривалості екстрагування до 60 хв за надлишку ЕАФ:ВВГ=4:1. Одержані результати вказують на перспективність використання естеро-альдегідної фракції спиртового виробництва для екстрагування адсорбованих відбільною глиною під час рафінації вільних жирних кислот, жиру та інших компонентів сирової соняшникової олії. Показано придатність одержаного екстракту для одержання етилових естерів ВЖК.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Low A., Shamsuddin R., Ali Siyal A. Economic analysis of waste minimisation and energy recovery from spent bleaching earth // *Clean. Eng. Technol.* – 2022. – Vol.7. – Art. No. 100418.
2. Abdelbasir S.M., Shehab A.I., Abdel Khalek M.A. Spent bleaching earth; recycling and utilization techniques: a review // *Resour. Conserv. Recycl. Adv.* – 2023. – Vol.17. – Art. No. 200124.
3. Lee C.G., Seng C.E., Liew K.Y. Solvent efficiency for oil extraction from spent bleaching clay // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2000. – Vol.77. – No. 11. – P.1219-1223.
4. *Regeneration of spent bleaching earth and conversion of recovered oil to biodiesel* / Naser J., Avbenake O.P., Dabai F.N., Jibril B.Y. // *Waste Manage.* – 2021. – Vol.126. – No. 1. – P.258-265.
5. *Deoiling and regeneration efficiencies of spent bleaching clay* / Nursulihatimarsyila A.W., Cheah K.Y., Chuah T.G., Siew W.L., Choong T.S.Y. // *Am. J. Applied Sci.* – 2010. – Vol.7. – No. 3. – P.434-437.
6. Al-Zahrani A.A., Daous M.A. Recycling of spent bleaching clay and oil recovery // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2000. – Vol.78. – No. 3. – P.224-228.
7. Sedghamiz M.A., Attar F., Raeissi S. Experimental investigation of acid regeneration of spent bleaching clay de-oiled by the in-situ transesterification process at various operating conditions // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2019. – Vol.124. – P.121-127.
8. Oladosua W.A., Manan Z.A., Wan Alwi S.R. Recovery of vegetable oil from spent bleaching earth: state-of-the-art and prospect for process intensification // *Chem. Eng. Trans.* – 2017. – Vol.56. – P.133-138.
9. *Study on the pore surface fractal dimension and surface acid-base properties of natural particles around Guanting reservoir* / Wang Y., Du B., Dou X., Liu J., Shi B., Wang D., et al. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – Vol.307. – No. 1-3. – P.16-27.
10. *The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity* / Prelot B., Lantenois S., Nedellec Y., Lindheimer M., Douillard J.M., Zajac J. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – Vol.355. – No. 1-3. – P.67-74.
11. *Вплив фізико-хімічних властивостей оксидів d-металів на трансестерифікацію соняшникової олії* / Мельник Ю.Р. Мельник С.Р., Магорівська Г.Я., Реутський В.В. // *Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ»*. Серія Нові рішення в сучасн. технол. – 2021. – № 2(8). – С.113-120.
12. *Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C2–C4 in the presence of ionites* / Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.1. – No. 6(94). – P.10-16.

13. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2019. – No. 4. – P.95-100.

14. Оцінка можливості використання вторинної мінеральної сировини виробництва соняшникової олії у складах еластомерних композицій / Овчаров В.І., Юсупова Л.Р., Мурашевич Б.В., Торопін М.В. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2019. – № 2. – С.99-105.

Надійшла до редакції 16.05.2024

THE REGULARITIES OF SPENT BLEACHED EARTH TREATMENT WITH THE ESTER-ALDEHYDE FRACTION

S. Melnyk *, Yu. Rohovyi, Yu. Melnyk, M. Zamula
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua

The regularities of extraction of adsorbate from spent bleaching earth (SBE) of sunflower oil by the ester-aldehyde fraction (EAF) have been established. The content of the substances adsorbed by SBE was 34.1%, including 19.2% free fatty acids (FFA) and 11.1% moisture. The influence of temperature (50 and 70°C), extraction duration (60 and 120 min), and the mass ratio of EAF to SBE ((2–4):1) on the extraction parameters has been determined. It was found that increasing these process parameters enhances the extraction degree of the adsorbate and FFA from the bleaching earth, reaching 41.9% and 34.4%, respectively, at a temperature of 70°C, extraction duration of 120 min, and a mass excess of EAF to SBC at a ratio of 4:1. Optimal conditions for the removal of FFA from SBE were identified. It was established that strong acidic sites are present on the surface of the bleaching earth, with the acidity of fresh, spent, and EAF-treated bleaching earth being 0.79, 0.77, and 0.74 mmol H⁺ per gram, respectively. The basicity of fresh bleaching earth was 0.073 mmol OH⁻ per gram, indicating the ability of bleaching earth to catalyze the esterification of FFA with ethanol. The suitability of the obtained extract for the production of FFA ethyl esters was demonstrated.

Keywords: spent bleaching earth; ester-aldehyde fraction; free fatty acids; esterification; fat; extraction; regeneration.

REFERENCES

- Low A, Shamsuddin R, Ali Siyal A. Economic analysis of waste minimisation and energy recovery from spent bleaching earth. *Clean Eng Technol.* 2022; 7: 100418. doi: 10.1016/j.clet.2022.100418.
- Abdelbasir SM, Shehab AI, Abdel Khalek MA. Spent bleaching earth; recycling and utilization techniques: a review. *Resour Conserv Recycl Adv.* 2023; 17: 200124. doi: 10.1016/j.rcradv.2022.200124.
- Lee CG, Seng CE, Liew KY. Solvent efficiency for oil extraction from spent bleaching clay. *J Am Oil Chem Soc.* 2000; 77: 1219-1223. doi: 10.1007/S11746-000-0190-6.
- Naser J, Avbenake OP, Dabai FN, Jibril BY. Regeneration of spent bleaching earth and conversion of recovered oil to biodiesel. *Waste Manage.* 2021; 126: 258-265. doi: 10.1016/j.wasman.2021.03.024.

5. Nursulihatimarsyila AW, Cheah KY, Chuah TG, Siew WL, Choong TSY. Deoiling and regeneration efficiencies of spent bleaching clay. *Am J Appl Sci.* 2010; 7(3): 434-437. doi: 10.3844/ajassp.2010.434.437.

6. Al-Zahrani AA, Daous MA. Recycling of spent bleaching clay and oil recovery. *Process Saf Environ Prot.* 2000; 78: 224-228. doi: 10.1205/095758200530682.

7. Sedghamiz MA, Attar F, Raeissi S. Experimental investigation of acid regeneration of spent bleaching clay de-oiled by the in-situ transesterification process at various operating conditions. *Process Saf Environ Prot.* 2019; 124: 121-127. doi: 10.1016/j.psep.2019.01.029.

8. Oladosua W, Manan Z, Wan Alwi S. Recovery of vegetable oil from spent bleaching earth: state-of-the-art and prospect for process intensification. *Chem Eng Trans.* 2017; 56: 133-138. doi: 10.3303/CET1756023.

9. Wang Y, Du B, Dou X, Liu J, Shi B, Wang D, et al. Study on the pore surface fractal dimension and surface acid-base properties of natural particles around Guanting reservoir. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2007; 307: 16-27. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.055.

10. Prelot B, Lantenois S, Nedellec Y, Lindheimer M, Douillard JM, Zajac J. The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2010; 355: 67-74. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.11.035.

11. Melnyk Y, Melnyk S, Mahorivska H, Reutskiy V. Vplyv fizyko-khimichnykh vlastyvoستي oksydiv d-metaliv na transesterifikatsiiu soniashnykovoi olii [Effect of physicochemical properties of d-metal oxides on sunflower oil transesterification]. *Bull Natl Techn Univ «KhPI» Ser New Sol Mod Technol.* 2021; 2(8): 113-120. doi: 10.20998/2413-4295.2021.02.16.

12. Melnyk Yu, Melnyk S, Palyukh Z, Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C2–C4 in the presence of ionites. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 1/6(94): 10-16. doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.

13. Melnyk Yu, Starchevskiy R, Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (4): 95-100. doi: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.

14. Ovcharov VI, Yusupova LR, Murashevych BV, Toropin NV. Otsinka mozhlivosti vykorystannya vtorynnoyi mineralnoyi syrovyny vyrobnytstva soniashnykovoy oliyi u skladakh elastomernykh kompozitsii [Assessment of using secondary raw materials from sunflower oil production as a compound of elastomeric compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (2): 99-105. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-99-105.