

УДК 504.37.054

## ПЕРЕРАБОТКА ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ

**А.Н. Софронков**<sup>1</sup>, д.т.н., зав. каф. химии окружающей среды  
**А. Гавдзик**<sup>2</sup>, д.т.н., зав. каф. химической технологии  
**М.Г. Горличенко**<sup>3</sup>, к.п.н., доц. каф. фундаментальных наук  
**В.Ф. Шевченко**<sup>1</sup>, к.т.н., доц. каф. химии окружающей среды  
**В.В. Костик**<sup>1</sup>, к.х.н., доц. каф. химии окружающей среды  
**М.Г. Васильева**<sup>1</sup>, ст. преподаватель каф. химии окружающей среды  
**Е.А. Гриб**<sup>1</sup>, зав. учебной лабораторией химии окружающей среды

<sup>1</sup> Одесский государственный экологический университет,  
ул. Львовская, 15, 65016, Одесса, Украина, chemistry@ogmi.farlep.odessa.ua.

<sup>2</sup> Ополеский университет, Ополе, Польша, kip@uni.opole.pl

<sup>3</sup> Военная академия (г. Одесса), ул. Фонтанская дорога, 10, 65009, Одесса, Украина

Исследования проводились методами хроматографии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и снятия поляризационных кривых в электрохимическом реакторе при воздействии различных температурах (298, 323, 343К), для чего были использованы приборы: инфракрасный спектрометр «Spector», рентгеновский аппарат УРС-6, УРС-50 и потенциостат «Sistem-5000». В качестве катализаторов были использованы Pt, Ni-Re, Ni как гладкие, так и распыляемые на уголь.

Показано, что разработанная методика основана на утилизации отходов электроокисления, образующихся при производстве биодизеля, с использованием катализаторов, нанесенных на угольную основу, что позволяло более полно электроокислять образующиеся осадки во время производства биодизеля. При этом получать продукты электроокисления, которые могут быть использованы в производстве (катализаторы в органическом синтезе, компоненты лосьонов, эмульгаторов и кремов для интенсификации загара).

Проведенное исследование показали преобладающую роль d-характеристики поверхностей при выборе активных катализаторов, используемых для окисления различных веществ.

**Ключевые слова:** защита окружающей среды, электрокатализ без благородных металлов.

### 1. ВСТУПЛЕНИЕ

Энергетическая политика Евросоюза заключается в увеличении энергии возобновляемых источников до 15% к 2020 году, причём продукция биодизеля составит ~7% от общей производимой энергии. В области энергообеспечения транспорта политика ЕС заключается в поддержке уменьшения выбросов газов, загрязняющих окружающую среду.

В 2009 году производство биодизеля составило  $2,5 \cdot 10^{12}$  литров во всём мире, из них ~90% произведено в Европе. Производство и использование биодизеля в Германии значительно возросло благодаря освобождению от налога. Этому способствовала и созданная широкая сеть (1500) заправок станций.

Следует учитывать, что биотопливо в 1,5 раза дешевле бензина и что при сгорании биотоплива в атмосферу выделяется столько же углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), сколько поглощают его растения, являющиеся его сырьём.

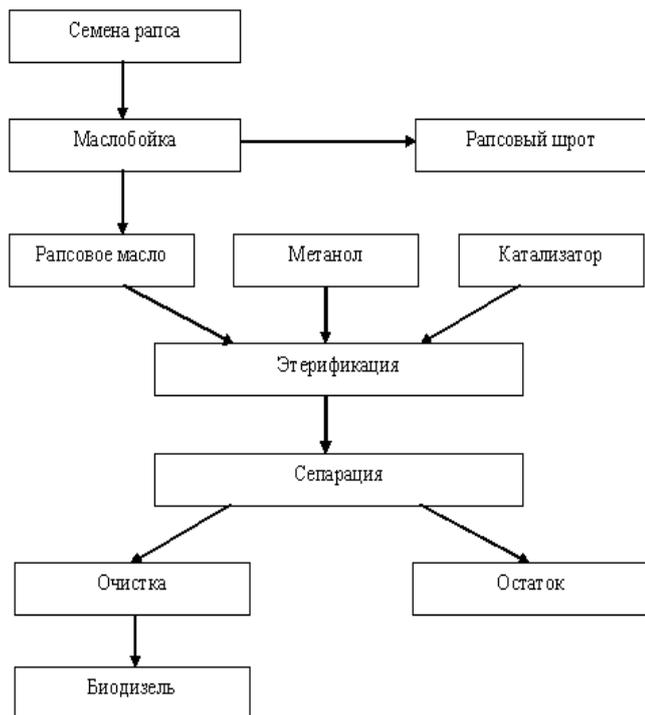
В таблице 1 приведено общее количество энергии, потребляемое при использовании различных видов топлива (в млн тонн).

**Таблица 1** - Общее количество энергии, потребляемое при использовании различных видов топлива (в млн тонн) (ЕС)

Топливо	Годы				
	1990	2000	2010	2020	2030
Газолин	132,0	130,0	142,0	145,0	141,0
Керосин	29,0	45,0	53,0	63,0	72,0
Дизель	103,0	148,0	182,0	208,0	224,0

Однако при производстве биодизеля остаются отходы, загрязняющие среду [1]. Технология производства представлена на схеме.

Технологическая схема производства биодизеля (на примере рапса)



Цель данного исследования – разработка методики переработки остатков, образующихся после получения биодизеля, с целью уменьшения загрязнения окружающей среды.

**2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Материалами исследования являются осадки, образовавшиеся после получения биотоплива на заводах в г.г. Вроцлав, Тржебина, Краснивице (Польша).

Объект исследовали первоначально хроматографически, с целью установления состава осадков, образующихся после получения биотоплива [2]. Электроокисление осадков производили в обычной стеклянной ячейке с разделёнными катодным и анодным пространством в 7М растворе едкого калия (KOH) на различных электродах (Pt, Ni, Ni-Re) при различных температурах и различных концентрациях осадков на потенциостате Sistem-500. Потенциал измеряли относительно окисно-ртутного электрода сравнения [3]. О степени окисления судили не только по полученным поляризационным кривым, но и по положению и величине пиков в ИК-спектрах, снятых до и после окисления осадков. Вновь полученные после электроокисления вещества идентифицировали с помощью различных физико-химических методов УФ, ИК и ЯМР спектроскопии [4, 5, 6].

**3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ**

Состав, исследуемых с помощью хроматографа осадков, приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Состав исследуемых осадков, полученных при производстве биодизеля в г.г. Вроцлав, Тржебина, Краснивице (Польша).

Вещество	Фракция осадка (г. Вроцлав), %	Фракция осадка (г. Тржебина), %	Фракция осадка (г. Краснивице), %
Глицерин	83,60	97,80	95,00
Эстеры метиловых кислот C-16 : 0	0,10	0,15	0,10
Эстеры этиловых кислот C-16 : 0	0,40	—	—
Кислоты C-16 : 0	0,10	0,10	0,08
Кислоты C-18 : N	—	0,40	0,35
Эстер метиловой кислоты C-22 : 0	—	0,06	—
Моноглицериды	4,50	0,20	2,00
Эстер этиловой кислоты C-18 : 0	4,50	—	2,50
Σ Эстеры метиловой кислоты C-18 : 1+2+3	2,20	2,00	0,20
Σ Эстеры метиловой кислоты C-18 : N	0,60	—	—

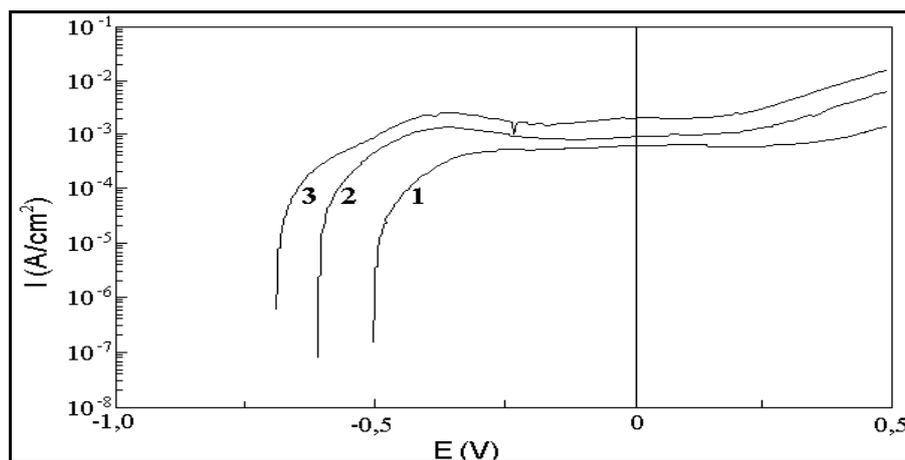


Рис. 1 - Поляризационные кривые электроокисления осадков, полученных при различных температурах:

- 1 – 7М КОН + 1М раствор осадка после получения биотоплива – 298 °К;
- 2 – 7М КОН + 1М раствор осадка после получения биотоплива – 323 °К;
- 3 – 7М КОН + 1М раствор осадка после получения биотоплива – 343 °К.

Полученные поляризационные кривые при электроокислении осадков, образующихся при получении биодизеля, представлены на Рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, электроокисление осадков, полученных при производстве биотоплива, возрастает для всех исследуемых катализаторов (Pt, Ni, Ni-Re) при возрастании температуры и концентрации в щелочном растворе (7М КОН), что не является неожиданным. Потенциал рабочего электрода устанавливался через 3–5 минут и воспроизводился достаточно хорошо, при этом сдвигался в область больших потенциалов при увеличении концентрации исследуемых осадков. Максимальная плотность тока, достигнутая на гладкой платине, составляет  $\sim 10 \text{ mA/cm}^2$  при потенциале 0,3 В. Инфракрасные спектры, снятые на спектрометре «Спекорд», до и после окисления осадков, приведены на Рис. 2. Как видно из полученных спектров, часть из которых приведена на Рис. 2, системы характеризуются широкой полосой поглощения в области волновых чисел  $3600 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , и изменением интенсивности линий в области  $1400 \text{ cm}^{-1} - 800 \text{ cm}^{-1}$ .

Исследуемые катализаторы: гладкая платина, гладкий никель и никель Ренея (Ni-Re) изучали с помощью рентгеноструктурного анализа на нефилтрованном  $\text{Fe}_{K\alpha}$  излучением ( $\lambda_{\text{Fe}} = 1,93 \text{ \AA}$ ). Для съёмок рентгенограмм использовали (гладкая платина и никель) аппарат УРС-50И, а для катализатора (Ni-Re) аппарат УРС-60 (метод «порошка», камера Дебая).

Сплав Ренея получали путём добавления по-

рошкового никеля в расплав алюминия. Затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем сплав дробили до порошкообразного состояния. Выщелачивание сплава производили в течение суток в 20% растворе едкого натра (NaOH).

Далее содержимое переносили в ёмкость из нержавеющей стали и ставили на водяную баню на 8 часов. Через указанный промежуток времени сливали маточный раствор, заливали сплав свежим 30% раствором, помещали в автоклав, производили нагрев до температуры 353–363°К. Автоклав охлаждали до комнатной температуры. Промывали полученный сплав 10% раствором NaOH 3-5 раз, а затем дистиллированной водой до  $\text{pH} = 7$ . Полученный катализатор хранили в растворе этилового спирта [7].

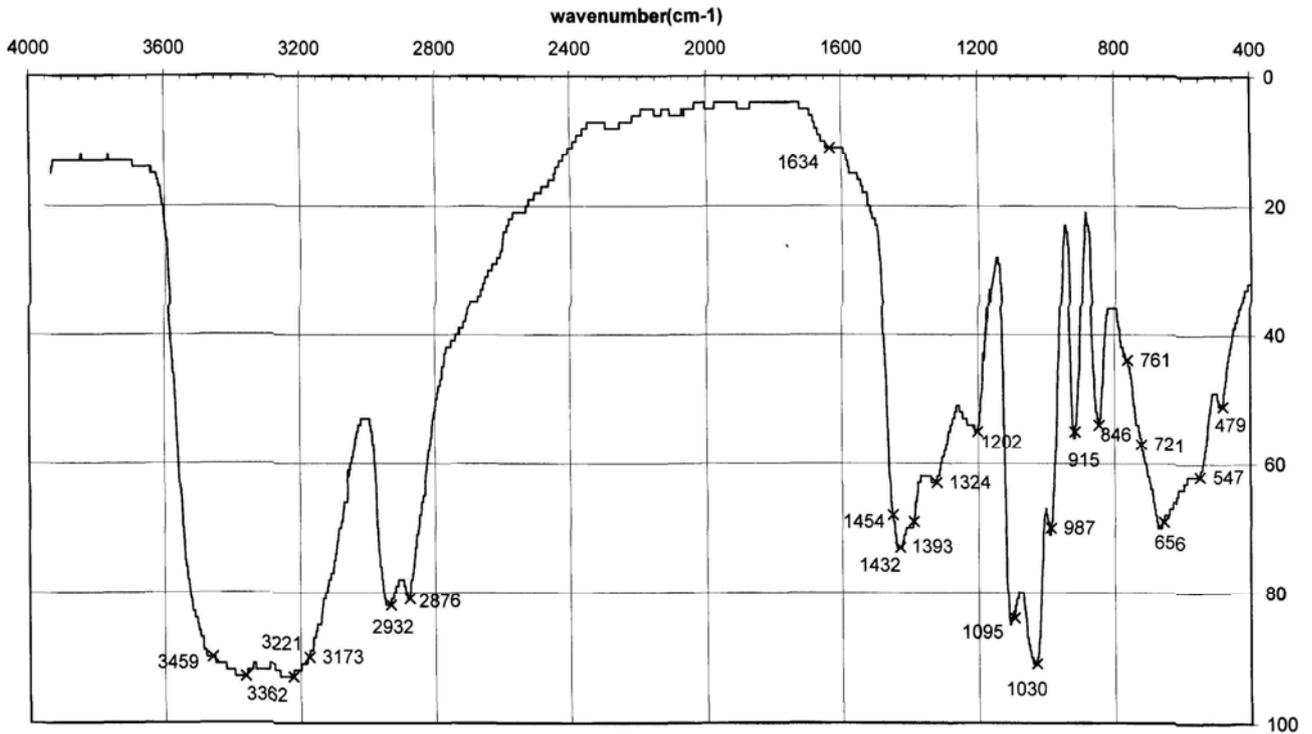
Расчёт межплоскостных расстояний производили по формуле Вульфа-Брега [8]

$$2 d \sin\theta = n \cdot \lambda. \quad (1)$$

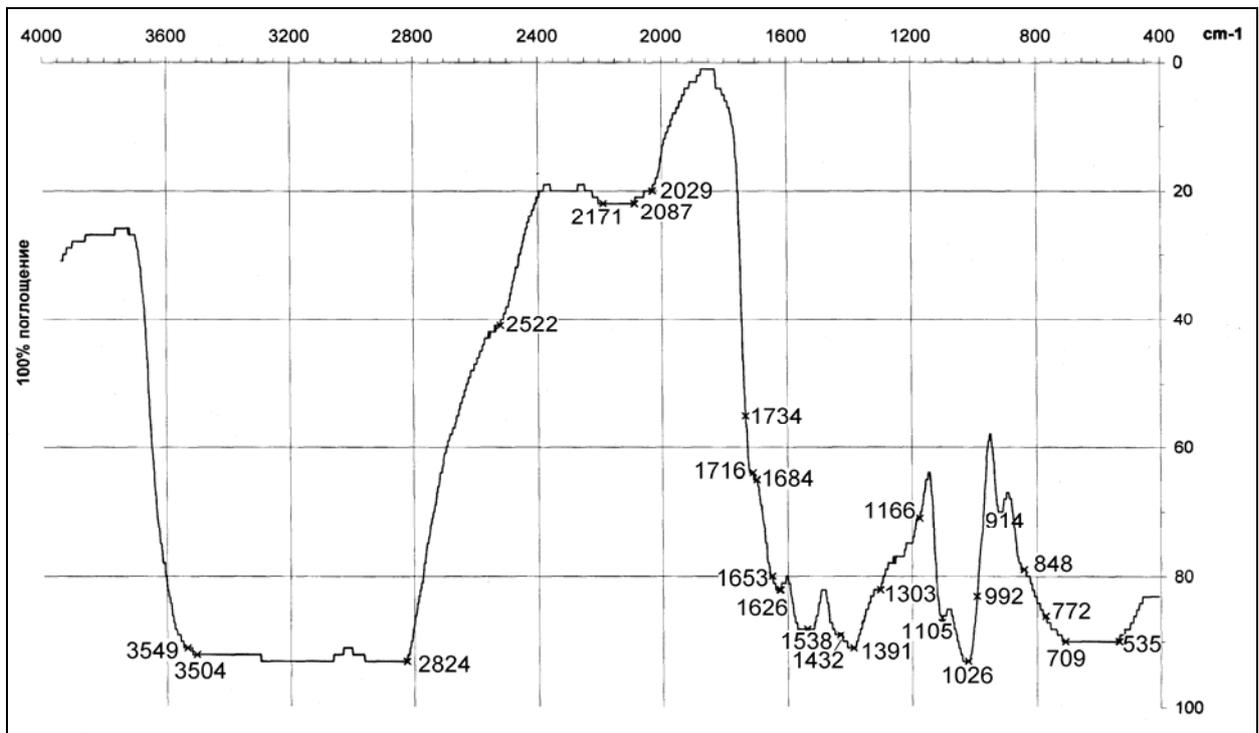
Дисперсность катализатора рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера [9].

Типичные рентгенограммы сплава (Ni-Re) приведены на Рис. 3.

Параметры кристаллических решёток вычисляли по квадратичным формам для различных сингоний (кубической, тетрагональной, гексагональной) [10]. Результаты расчётов приведены в таблице 3.



а – до окисления



б – после окисления

Рис. 2 – ИК-спектры, снятые на спектрометре «Spectrum», до (а) и после (б) окисления осадков

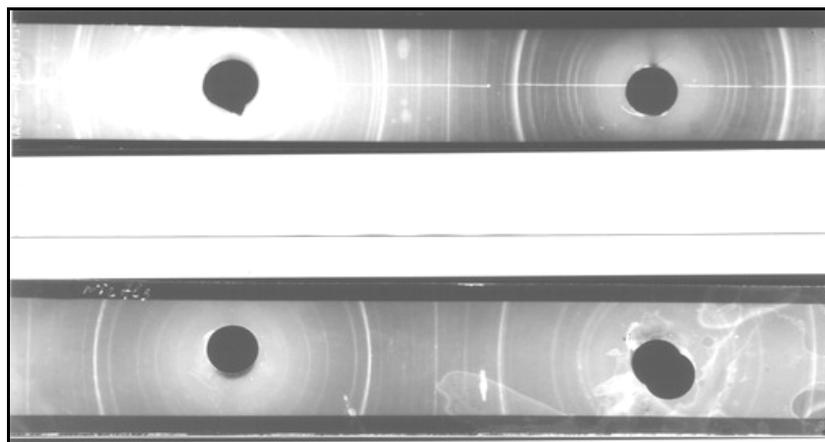


Рис. 3 – Рентгенограммы сплавов NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>

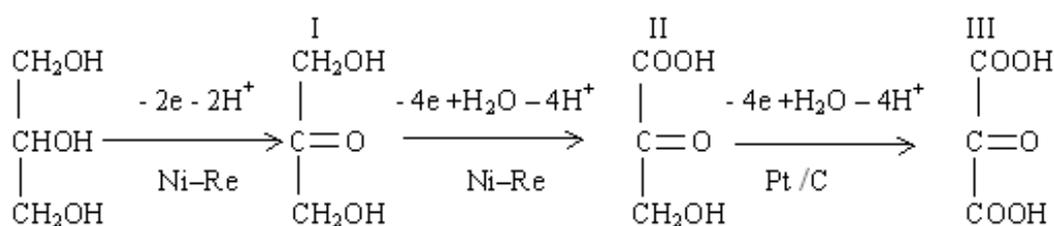
Таблица 3 - Параметры кристаллической решётки сплава Ni–Re

Фаза интерметаллическая	Параметры кристаллической решётки чистых фаз в равновесном состоянии			Параметры кристаллической решётки в сплаве Ni–Re		
	a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	b, Å	c, Å
NiAl <sub>3</sub>	6,611	4,812	7,366	6,650	4,770	7,390
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	4,028	4,89	—	4,045	4,855	—
NiAl	2,887	—	—	2,872	—	—

Известно, что каталитическая активность сплавов металлов переменной валентности зависит не только от природы и величины поверхности катализатора, но и от поверхностной d-характеристики [11], чем и объясняется более полное электроокисление осадков, образующих-

ся при производстве биотоплива на Ni–Re, а не на металлическом никеле.

Следует отметить, что наряду с уничтожением осадка, образующегося при производстве биодизеля, образуются новые вещества, которые могут быть использованы в хозяйстве.



Это реакция окисления гидроксильных групп, приводящая к образованию новых продуктов: I – 1,3-дигидроксипропанон (диоксиацетон), II – 2-оксо, 3-гидроксипропановая кислота (оксигидровиноградная кислота), III – 2-оксопропандиовая кислота (мезоксалева кислота) – компонент лосьонов, эмульгаторов, кремов для интенсификации загара, катализатора синтеза сложных эфиров.

Такая реакция изучена [12], при этом в качестве катализатора использовали никель (I и II) и

палладий, нанесённый на уголь (III). Применение иных катализаторов, никель Ренея (Ni–Re) и платины, нанесённой на уголь (Pt/C), позволили увеличить выход продукта реакции.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследована разработанная методика утилизации отходов, образующихся при производстве биодизеля. Показана возможность при использовании катализаторов Ni–Re, Pt/C более полно электроокислять образующиеся отходы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pozykanie i energetyczne wykorzystanie biogazu roslniczego, cze, śc 1, 2, 3* (Zespół autorsti; Kicrownik E. Glodek) IMMB, Opole, 2007. 72 p.
2. Порзинский С. Основы применения хроматографии в катализе / С. Порзинский, М. Яновский, А. Берман. – М.: МИР, 2006. – 560 с.
3. K. Vetter. *Elektrochemische kintik*. Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1961. 856 p.
4. Козицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Козицина, Н.Б. Куплетская. М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
5. Иоффе Б.В. Физические методы определения строения органических молекул. / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1976. – 344 с.
6. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений. / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил – М.: МИР, 1977. – 590 с.
7. Юсти Э. Топливные элементы. / Э. Юсти, А. Винзель. – М.: МИР, 1964, – 480 с.
8. Руководство по рентгеноструктурному исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Ленинград: Нева, 1975. – 218 с.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов. / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 212 с.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. / Л.И. Миркин. – М.: Изд-во физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
11. Давтян О.К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов. / О.К. Давтян. – Изд-во АН Армянской ССР, 1984. – 383 с.
12. Электрохимия органических соединений / Под ред. М. Байдера. – М.: МИР, 1976. – 731 с.
13. Glodek) IMMB, Opole, 2007. 72 p.
14. Porzinskiy S., Yanovskiy M., Berman A. *Osnovy primeneniya khromatografii v katalize* [Fundamentals of chromatography applications in catalysis]. Moscow: MIR, 2006. 560 p.
15. K. Vetter. *Elektrochemische kintik*. Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1961. 856 p.
16. Kozitsina L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1971. 264 p.
17. Ioffe B.V., Kostikov R.R., Razin V.V. *Fizicheskie metody opredeleniya stroeniya organicheskikh molekul* [Physical methods of determining the structure of organic molecules]. Leningrad: Leningrad university publ., 1976. 344 p.
18. Sil'versteyn R., Bassler G., Morril T. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow: MIR, 1977. 590 p.
19. Yusti E., Vinzel' A. *Toplivnye elementy* [The fuel cells]. Moscow: MIR, 1964. 480 p.
20. *Rukovodstvo po rentgenostrukturnomu issledovaniyu mineralov* [Guide to x-ray diffraction study of the moth crystals]. Leningrad: Neva, 1975. 218 p. (Ed.: V.A. Frank-Kamenetskiy).
21. Rusakov A.A. *Rentgenografiya metallov* [Radiography of metals]. Moscow: Atomizdat, 1977. 212 p.
22. Mirkin L.I.. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [Handbook of x-ray diffraction analysis of polycrystals, and in physico-mathematical literature]. Moscow: Physics-Mathematics Literatures Publ., 1961. 863 p.
23. Davtyan O.K. *Kinetika i kataliz khimicheskikh i elektrodnykh protsessov* [Kinetics and catalysis chemical and electrode processes]. Armyanskaya SSR Academy Sciences Publ., 1984. 383 p.
24. *Elektrokhimiya organicheskikh soedineniy* [Electrochemistry of organic compounds]. Moscow: MIR, 1976. 731 p. (Ed. M. Bayder).

## REFERENCES

## PROCESSING OF SLUDGES AFTER RECTIPT OF BIODIESEL

**A.N. Sofronkov<sup>1</sup>**, Dr. Sci (Tech.), prof,  
**A. Gavdzik<sup>2</sup>**, Dr. Sci (Tech.), prof,  
**M.G. Gorlichenko<sup>3</sup>**, Cand. Sci (Ped.),  
**V.F. Shevchenko<sup>1</sup>**, Cand. Sci (Tech.),  
**V.V. Kostik<sup>1</sup>**, Cand. Sci (Chem.),  
**M.G. Vasileva<sup>1</sup>, K.A. Grib<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Odessa State Environmental University, 15,  
Lvivska St., 65016 Odessa, Ukraine, chemistry@ogmi.farlep.odessa.ua

<sup>2</sup> Opalewski University, Opole, Poland, kip@uni.opole.pl

<sup>3</sup> Odessa military academy,  
10, Fontanskaya road St., 65009 Odessa, Ukraine

Biofuel production steadily grows all over the world. Therefore, for instance, according to the information of the German Biofuel Association (UFOP), biofuel production in Germany makes up 2·10<sup>6</sup> t/year (3% of the entire fuel market). Use of biofuel is profitable not only due to its low price, but also due to the fact that in the process of biofuel burning carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is released in the atmosphere in the amount, which plants acting as raw material for biofuel, consume from the air.

However, the residues left after biofuel production are being accumulated at present, thus

constituting a real danger for the environment, therefore there exists an objective necessity for further processing and repeated use thereof.

The research was conducted with the help of the chromatographic method, infrared spectroscopy, X-ray structure analysis and removal of polarization curves in an electrochemical reactor at different temperatures (298, 323, 343 K), for which reason infrared spectrometer «Specord», X-ray apparatuses УРС-6, УРС-50 and a potentiostat System-5000 were employed. Pt, Ni-Re, Ni were involved as catalyzers both smooth and spread on coal.

It was demonstrated that the developed methodology of electrooxidation of residues formed during biodiesel production, involving catalyzers, spread on coal basis, allows to better oxidate the residues formed while biodiesel production and to receive products of electrooxidation that can be used in the industry (accelerants of organic synthesis, ingredients of lotions, emulsifiers, creams for tan).

The conducted research demonstrated prevailing value of d-characteristic surfaces while selecting active catalyzers used while oxidating different substances.

**Key words:** protection of environment, electrocatalysis without noble metals.

### ПЕРЕРОБКА ОСАДІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПІСЛЯ ОТРИМАННЯ БІОДИЗЕЛЯ

**О.Н. Софронков<sup>1</sup>**, д.т.н., проф.,  
**А. Гавдик<sup>2</sup>**, д.т.н., проф.,  
**М.Г. Горліченко<sup>3</sup>**, к.п.н., доц.,  
**В.Ф. Шевченко<sup>1</sup>**, к.т.н., доц.,  
**В.В. Костик<sup>1</sup>**, к.х.н., доц.,  
**М.Г. Васильева<sup>1</sup>, К.О. Гриб<sup>1</sup>**.

<sup>1</sup> Одеський державний екологічний університет,  
вул. Львівська, 15, 65016 Одеса, Україна, chemistry@ogmi.farlep.odessa.ua

<sup>2</sup> Опольський університет, Ополье, Польща, kir@uni.opole.pl

<sup>3</sup> Військова академія (м. Одеса), вул. Фонтанська дорога, 10, 65009, Одеса, Україна

Дослідження проводились методами хроматографії, ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та зняття поляризаційних кривих в електрохімічному реакторі при впливі різних температурах (298, 323, 343К), для чого були використані прилади: інфрачервоний спектрометр «Spector», рентгенівський апарат УРС-6, УРС-50 і потенціостат «Sistem-5000». В якості каталізаторів були використані Pt, Ni-Re, Ni як гладкі, так і ті, що розпилюються на вугілля.

Показано, що розроблена методика заснована на утилізації відходів електроокислення, що утворюються при виробництві біодизелю, з використанням каталізаторів, нанесених на вугільну основу, що дозволяло більш повно електроокислювати осади, що утворюються під час виробництва біодизеля. При цьому отримувати продукти електроокислення, які можуть бути використані у виробництві (каталізаторів в органічному синтезі, компоненти лосьйонів, емульгаторів і кремів для інтенсифікації засмаги).

Проведене дослідження показали переважуючу роль d-характеристики поверхонь при виборі активних каталізаторів, що використовуються для окислення різних речовин.

**Ключові слова:** захист навколишнього середовища, електрокаталіз без благородних металів.

Дата першого подання: **15.06.2015**

Дата надходження остаточної версії: **07.06.2016**

Дата публікації статті: **04.07.2016**