ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ

УДК 622.756.3; 665.7
DOI: 10.31471/2415-3184-2020-2(22)-83-91

Л. І. Челядин[1], В. С. Рібун[2], В. Л. Челядин[3]
[1]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
[2]ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
[3]Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УДОСКОНАЛЕННЯ СПОСОБУ ОТРИМАННЯ БІОПАЛИВ З РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Існуючі технології отримання біодизельного палива є досить складними та енерговитратними з утворенням побічних продуктів у вигляді гліцерольної фази та стічних вод, які утворюються в результаті промивання біодизелю. В роботі запропоновано удосконалення технології отримання біодизельного палива, шляхом попередньої обробки ріпакової олії емульгатором для одержання мікроемульсії олії та етанолу, які між собою погано змішуються. Застосування надлишку натрій етаноляту дозволяє не лише переестерифікувати ріпакову олію, а й додатково етерифікувати гліцерол, який при застосуванні традиційних технологій є побічним продуктом. Продуктами етерифікації гліцеролу є етилгліцерати. Біодизель з вмістом етилових етерів гліцеролу має кращі експлуатаційні властивості. Технологічна схема такого процесу не потребує етапу розділення гліцеринової та біодизельної фаз. Проте такий продукт повинен бути ретельно очищений. Тому в технологічну схему додали центрифугу. Нова технологічна схема процесу дає змогу удосконалити технологію синтезу біодизелю. Традиційна технологія отримання біодизелю передбачає охолодження та злив промивних вод в каналізацію, що в сучасних умовах забруднення навколишнього середовища є недопустимим. В роботі розглянуто вирішення проблеми стічних вод, які накопичуються після фази промивання. До їх складу входять залишки солей, сульфатної кислоти, етилового спирту та емульгатор неонол, які утворюють стійку азеотропну суміш. Сліди етилового спирту можуть бути видалені простою дистиляцією. Проте, видалення інших складових потребує застосування удосконалених способів. Для зменшення забруднень у промивних водах проведено апробаційні дослідження ефективної фізико електрохімічної технології методом обробки вод в електропристрої перед тонкошаровим відстійником з наступною фільтрацією через цеоліт. Встановлено, що така технологія очищення дає змогу підвищити ступінь очищення за показником ХПК з 86,8 до 92,5 що вказує про можливість зменшення забруднень , які поступають у навколишнє середовище. Запропоновані удосконалення в технології біодизелю дозволяють збільшити вихід біодизелю за рахунок етерифікації гліцеролу та зробити процес більш екологічно чистим.

Ключові слова: переестерифікація; етанол; біодизель; мікроемульсія; промивні води; хімічне споживання кисню.

Постановка проблеми. На сьогодні всі країни світу стикаються зі зменшенням запасів вуглеводнів. Вирішити проблему непоновлюваних джерел енергії можуть так звані біопалива. Європейські країни постійно вдосконалюють законодавчу базу щодо обов'язковості використання палив з біосировини. Директива Європейського парламенту та ради 2009/28/ЄС передбачає використання не менше 10 % біопалив до 2020 року. Альтернативні моторні палива, зокрема біодизель, мають важливе значення для української економіки, оскільки Україна є аграрною

державою з високим потенціалом вирощування рослинної сировини для отримання біодизелю. Проте існуючі технології виготовлення біодизелю є досить енергозатратними, містять гліцерол, як побічний продукт та утворюють кислі стічні води, які є результатом промивання біодизелю.

Мета роботи полягає в удосконаленні технологічної схеми синтезу біодизелю з врахуванням екологічних аспектів. Для досягнення мети необхідно було вирішити такі завдання: вдосконалити технологічну схему на етапі синтезу етилових етерів гліцерилу та запропонувати розв'язання проблеми стічних вод. Об'єктом дослідження є технологія біодизелю, а предметом – технологічний етап додаткової переестерифікації гліцерилу та очищення промивних вод. Наукова новизна полгає в удосконаленні технології та технологічної схеми синтезу біодизельного палива з урахуванням екологічних аспектів, що запобігає утворенню побічного продукту гліцерину та дозволяє доочистити промивні води. Практична значущість даного дослідження полягає у зменшенні відходів технології синтезу біодизелю завдяки процесу доетерифікації гліцеролу, що збільшує вихід цільового продукту; розроблений спосіб доочистки вод дозволяє зменшити екологічне навантаження на навколишнє середовище та дозволяє повторно використовувати очищену воду, що може мати позитивний економічний ефект.

Аналіз літературних джерел. В літературі описана велика кількість способів та технологій виготовлення біопалив з використанням різноманітної сировини – рослинних олій, водоростей, пережарених олій та тваринних жирів, включаючи курячий, риб'ячий тощо. Основними способами отримання біопалив є піроліз , мікроемульгування та переестерифікація.

В результаті піролізу рослинних олій відбувається крекінг тригліцеридів до алканів та жирних кислот. Цей спосіб отримання біопалив є надзвичайно енергозатратним, оскільки середні температури, при яких відбувається крекінг природних жирів знаходяться в діапазоні 300 – 1000 С. Також процес піролізу вимагає застосування каталізаторів і є багатонапрямленим, тому ускладнює отримання цільового продукту [2]. Технологія мікроемульгування дозволяє в якості біодизельного палива застосовувати стабільні колоїдні розчини спиртів, олій та поверхнево – активних речовин. Діаметр крапель в мікроемульсіях становить 1 – 150 нм. Проте використання такого палива має побічні ефекти у вигляді відкладень на робочих частинах двигуна [3].

Найпопулярнішим способом синтезу біодизелю є переестерифікація природніх тригліцеридів, яка, передбачає використання каталізаторів та включає такі стадії: переестерифікація, розділення на фракції, сепарація естерової та гліцеролової фази, фільтрування та відгонка залишкового спирту. Процес переестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами або ацеталями є каталітичним – гомогенний та гетерогенний каталіз [4 - 5]. На сьогоднішній день поширеними є технології як на основі гомогенного лужного, так і кислотного каталізу. В якості гомогенного каталізатора зазвичай використовують розчини гідроксидів лужних металів [6 - 9], концентровані розчини сильних мінеральних кислот (сульфатної та соляної) або алкілбензолсульфокислоти [10, 11]. Застосування гетерогенного каталізу дозволяє виключити стадію нейтралізації залишків лугів чи кислот у розчинах, але процесс протікає в більш жорстких умовах (200 – 300 ° С та тиску до 20 атм), а деякі каталізатори досить швидко втрачають активність та потребують регенерації [12 - 19]. Хоча використання каталізаторів прискорює реакцію переестерифікації, але вимагає додаткових витрат на відділення та регенерацію каталізаторів. Тому, деякі автори [20] пропонують безкаталітичний спосіб отримання біодизелю в надкритичних умовах, який потребує значного надлишку спирту в системі та високих температур і тисків [21].

Тривалість реакції переетерифікації та повнота конверсії олії залежить також від суто технологічних аспектів, наприклад, інтенсивності перемішуваня, адже спирт та рослинні олії не змішуються між собою в силу різної природи [22]. Сепарація гліцеринової та естерної фази та очищення останньої від залишків спирту [23] можна проводити дистиляцією при тиску 100 – 130 Па, температурі 170-220°С без попередньої підготовки або за допомогою промивки водою та сушки [24] .

Результати та обговорення досліджень. Розроблена безвідходна технологія (рис. 1) являє собою симбіоз мікроемульгування та переестерифікації. Застосування натрій етаноляту в якості реагента дозволяє одночасно проводити етерифікацію гліцеролу до етилових етерів гліцеролу, що дозволяє перевести побічний продукт у біодизель, збільшуючи таким чином вихід продукту. Для емульгування ріпакової олії використано емульгатор неонол – 9, який забезпечує рівномірний розподіл спиртової та олійної фаз. Крім зазначених у табл. 1 трьох стадій, технологія отримання біодизелю включає такі стадії, як вилучення натрій сульфату, промивання біодизельної фази від

непрореагованих етанолу, кислоти та емульгатора, центрифугування для вилучення залишків води та отримання чистого біодизелю. Матеріальний баланс наведений в табл. 2.

Таблиця 1

Технологічні параметри отримання біодизелю

№ з/п	Параметри технологічного процесу	Стадії технологічного процесу		
		синтез етилату натрію	модифікація ріпакової олії	синтез біодизелю
1	Температура, К	351	353	348
2	Час, хв.	60	30	90
3	Інтенсивність перемішування, об./хв.	не менше 80	не менше 120	не менше 80
4	Спирт: NaOH	2,5:1	-	-
5	Спирт: Ріпакова олія	-	-	6:1
6	Вміст неонолу, %	-	3	-

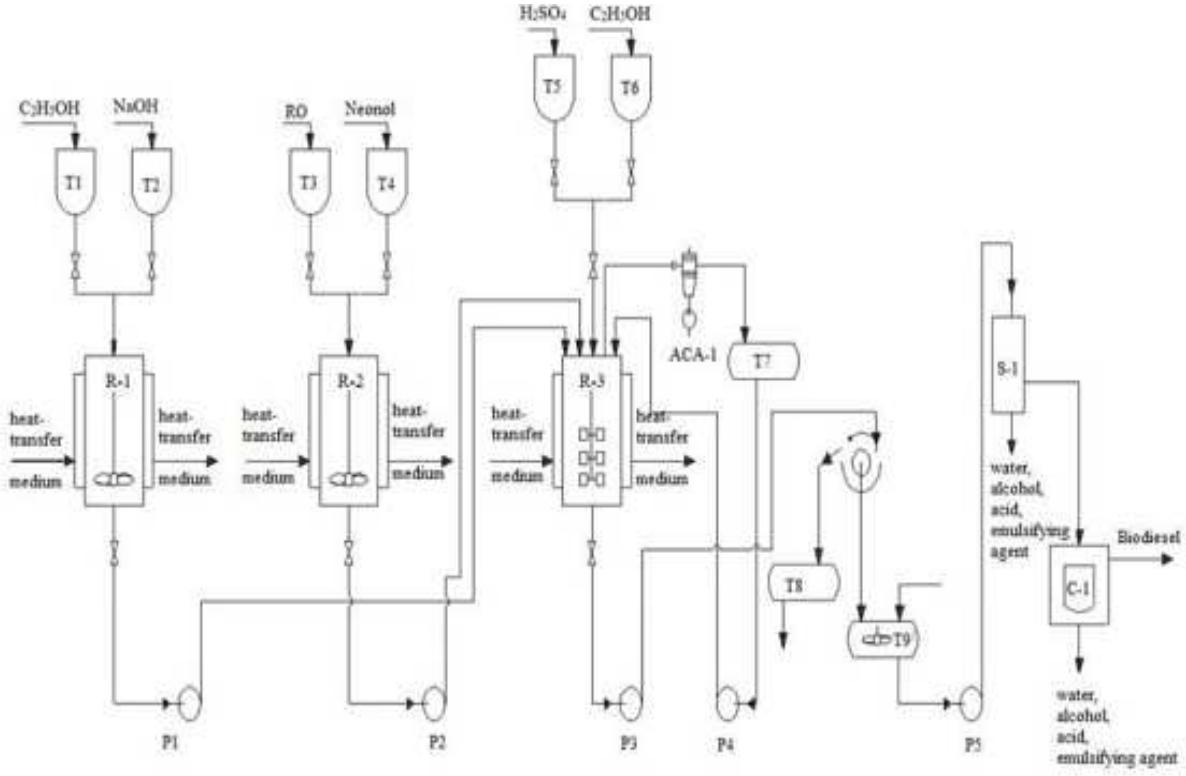


Рис. 1. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання біодизелю (Є-1 – ємність етанолу, Є-2 – ємність NaOH, Р-1 – реактор синтезу етаноляту натрію, Є-3 – ємність РО, Є-4 – ємність неонолу, Р-2 – реактор підготовки РО, Р-3 – реактор переестерифікації, Є-5 – ємність H_2SO_4, АПО-1 – апарат повітряного охолодження, Є-6 –ємність для етанолу, Є-7 – проміжна ємність для етанолу; Є-8 - ємність для Na_2SO_4, Ф-1 – фільтр, Є-9 – промивна ємність, В-1 – відстійник, Ц-1 – центрифуга, Н-1-5 – насос)

Таблиця 2

Матеріальний баланс лабораторного синтезу біодизелю

№ з/п	Реагенти до реакції		Продукти синтезу			
	назва	маса, г	до перегонки		після перегонки	
			назва	маса, г	назва	маса, г
1	NaOH	38,8	Фаза 1	430	Біодизель	315,7
2	C_2H_5OH	370,025	Фаза 2	150	C_2H_5OH	248,3
3	Олія+Неонол (3%)	270	Солі	64,8	-	-
4	H_2SO_4	48	∑	644,8	∑	564
5	∑	727,445	Маса втрат	82,645	Маса втрат	80,8

Залишок, який отримують після центрифугування, піддають дистиляції для вилучення етанолу, що забезпечує зменшення втрат та повторне використання регенерованого спирту. Процес ведуть за температури 78-80°С.

Отриманий біодизель був проаналізований за фізико-хімічними та експлуатаційними параметрами (табл. 3).

Таблиця 3

Характеристики отриманого біодизелю, етилових естерів за EN-142114 та біодизелю за ДСТУ 6081:2009

№ з/п	Назва характеристики	Отриманий біодизель	Етилові естери EN-142114	Біодизель ДСТУ 6081:2009
1	Густина, кг/м^3	882	860-900	860 - 900
2	В'язкість, мг/с	5,3	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0
3	Кислотне число, мг КОН/г	0,48	≤ 0,50	≤ 0,50
4	Йодне число, гJ_2/100	116	120	120
5	Температура застигання, °С	-9	-10	
6	Цетанове число	55	≥ 51	≥ 51

Традиційно, кубовий залишок після дистиляції самоохолоджують в апараті до температури 50°С, розчиняють водою і зливають в каналізацію. Під час отримання 1000 кг біодизелю для промивки використовують 105–120 кг води [26]. Промивні води містять залишки кислоти, етилового спирту та неонол (табл. 4).

Таблиця 4

Склад промивних вод, які утворюються під час синтезу біодизелю

№ з/п	Компонент	*m*, г	*ω*, %
1	Сульфатна кислота	0,3	0,2
2	Неонол	4,5	3
3	Етиловий спирт	15	10
4	Вода	130,2	86,8
5	∑	150	100

Очищення стічних вод проводять різними технологіями: механічними, флотаційними, хімічними, біологічними та іншими. На сьогодні очищення стоків проводять в малогабаритних ефективних установках [27]. Технологія переробки шламу водоочищення, використовуючи таку установку описана в [28]. Враховуючи сучасні тенденнції до локального очищення стоків, запропоновано провести лабораторну апробацію їх очищення.

Лабораторна установка складається з ємності для забрудненої стічної води, електропристрою, випрямляча, тонкошарового відстійника,фільтра і збірника очищеної води. Електропристрій має циліндричну конструкцію, яка містить два електроди - один у центрі, а другий становить внутрішню циліндричну поверхню корпусу електричного пристрою. Під час розчинення залізного анода утворюються гідроксиди заліза, які мають адсорбційну активність щдо колоїдних та завислих частинок. Основні процеси, що відбуваються в об'ємі електроліту: зміна pH середовища; зміна окислювально-відновного потенціалу системи; фазодисперсійні перетворення домішок води (утворення або розчинення твердої фази, відділення газоподібної фази; міграція частинок); теплові зміни; окислювально-відновлювальні реакції. Дослідження проводилися в динамічних умовах.

Перший етап очистки включає проходження стічних вод протягом 30 хв. у кількості 5 дм^3 через електричний пристрій напругою 10 і 12 В в тонкошаровий відстійник, де їх легкі зважені тверді чатинки відокремлювались у верхній частині завдяки бульбашкам кисню та водню, а важкі зважені тверді речовини рухалися від похилих площин відстійника до його дна. Електрообробка перед відстійником спричиняє флотацію завислих і органічних забруднень у верхню частину тонкошарового відстійника газами електролізу.

Очищення стічних вод на другому етапі було проведено методом фільтрації через цеоліт-клиноптилоліт (табл. 5).

Після фільтрації визначали зміну вмісту завислих частинок та ХСК порівнюючи їх з початковими, показники стічної води визначалися за методиками описаними в [30, 31].

Таблиця 5

Характеристики стандартних марок цеоліту [29]

№ з/п	Діаметр частинок фракції d, мм	Насипна густина, кг/дм^3	Питома поверхня, м^2/г
1	1 - 3	1,15	13,2
2	3 - 5	1,14	29,1
3	5 - 8	1,12	40,8

Для визначення впливу часу електрообробки на загальний вміст забруднень провели дослідження ХСК, оскільки забруднення у вигляді зважених та органічних сполук найбільше впливають на цей показник. Результати досліджень попереднього очищення стічних вод під впливом електрообробки та відділення завислих частинок з похилих пластинок тонкошарового відстійника наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Результати очищення промивних вод електрохімічною технологією

№ з/п	До очищення		Параметри		Після очищення		Ступінь очищення α, %
	завислі частинки, мг/дм^3	ХСК$_1$, мгО$_2$/дм^3	напруга в елетропристрої, В	витрата дм^3/год	завислі частинки, мг/дм^3	ХСК$_2$, мгО$_2$/дм^3	
1	10,4	172, 6	10	8	3,1	22,8	86,8
2	15,5	255,5	12	8	3,2	28, 4	88,9
3	19,8	381,4	12	10	2,3	30,1	92,1
4	15,4	317,8	14	10	3,2	27,5	91,3
5	12,6	285,1	12	8	3,3	21,3	92,5

Результати досліджень показали, що збільшення часу обробки в електропристрої до п’яти хвилин за рахунок зміни витрати стічної води через нього, підвищує ступінь очищення максимально, а в результаті експериментальних досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод за новою технологією ХСК знижється на 86,8-92,5%,

Встановлено, що якість стічних вод підвищується шляхом зменшення в них шкідливих компонентів, за рахунок електро-флотації на першій стадії очищення та фільтрації через цеоліт/клиноптилоліт на другій стадії , що впливає на ХСК, який вказує на забруднення води органічними забруднювачами.

Висновки.

1 Традиційні технології синтезу біодизелю мають ряд недоліків, основний з яких є присутність побічних пробуктів у вигляді водно – спиртово – гліцеролової фази.

2 Затосування технології мікроемульгування ріпакової олії та етилового спирту дозволяє ефективніше проводити процес синтезу біодизелю, оскільки утворення крапель менщого розміру дозволяє збільшити площу реакційної поверхні, що в свою чергу збільшує конверсію ріпакової олії.

3 Запропонована удосконалена технологія та технологічна схема переесетерифікації ріпакової олії зі збільшенням виходу біодизеля на 10-15% та відповідним зменшенням кількості побічних продуктів та відходів.

4 За результатами проведених досліджень, встановлено, що нова фізико-електрохімічна технологія очистки промивних вод, які утворюються в процесі синтезу біодизелю, дозволяє знизити ХСК на 86,8-92,5%, що вказує про можливість зменшення забруднень, які поступають у загальну каналізаційну систему.

Література

1 Advances in Solid-catalyc and Non-catalyc Technologies for Biodiesel Production/ A. Islam et al. Energy Conversion and Management. 2014. V.88, P. 1200-1218 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.037).

2 J. Yan, Y. Yan. Biodiesel Production and Technologies. Encyclopedia of Sustainable Technologies. 2017. P. 261-272 (https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10110-1).

3 B. Karmakar, G. Halder. Progress and future of biodiesel synthesis:Advancements in oil extraction and conversion technologies. Energy Conversion and Managament. 2019. V. 182 P. 307-339 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.066).

4 S. P. Singh, D Singh. Biodiesel productionthroug the use of different sources and characterization of oils and their esters as substitute of diesel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. V. 14. P. 200 - 216 (https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017).

5 V. I. Kyrychenko, V. V. Kyrychenko, V. S. Ribun, M. B. Skladaniuk. Alternative fuels from vegetable oils: innovative methods and technologies of purification and usage. Physics and chemistry of solid state. 2020. V. 21(3). P. 552-559 (http://doi.org/10.15330/pcss.21.3.552-559).

6 Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel/ P. Andreo-Martinez et al. Energy Conversion and Managament. 2018. V. 173, P. 187-196 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069).

7 Transesterification double step prosses modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils/ R. Guzatto et al.. Fuel. 2012. V. 92 (1), P. 197-203 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.010).

8 Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review/ M. Tabataboei et al.. Progress in Energy and Combustion Science. 2019. V. 74 P. 239-303 (https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001).

9 Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol/ X. Lui et al. Fuel. 2008. V.87, (7). P. 1076-1082 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.059).

10 M. Athar, S. Zaidi. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V.8(6), P. 104525 (https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523).

11 Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis/ E. Loeto et al. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44 (14). P. 5353 - 5363(https://doi.org/10.1021/ie049157g).

12 В. Г. Систер и др. Анализ физико-химических и химмотологических свойств образцов биодизельных топлив с различным содержанием метиловых ефиров жирных кислот. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. № 11. С. 42 – 44.

13 Спосіб одержання біодизельного палива шляхом переестерифікації тригліцеридів етанолом на каталізаторі: пат. 98281 Україна: МПК C 10 L 1/02, C 07C 67/02, C 07C 67/03, C 07C 69/003 . № a 201108659; заявл. 11.07. 2011; опубл. 25.04.2012, Бюл. №8.

14 S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. Catalytic Communications. 2004. V.5(12). P. 721-723 (2004) (https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.001).

15 Demibras. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. Energy Conversion Management. 2006. V. 47 (15-16). P. 2271-2282 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.11.019).

16 Biodiesel from waste cooking oil via base catalytic and supercritical methanol transesterification/ A. Demibras et al. Energy Conversion Management. 2008. V. 50 (4), P. 923-927 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.023).

17 L. Wang, J. Yang, Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. Fuel. 2007. V. 86 (3). P. 328-333 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.022).

18 Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях: без каталитический и каталитический варианты/С. В. Мазанов и др. Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, №7. С. 159 – 161.

19 P. Prasertpong, N. Tippayawong. Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid. Energy Procedia. 2019. V.160. P. 253-259 (2019) (https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.144).

20 Process for the production of biodiesel in continuous mode without catalysts: pat. 2007/0010681 A1 USA: publ. 11.01.2001.

21 [21] M. Tobar, G. A. Nunez. Supercritical transesterification of microalgae triglycerides for biodiesel production: Effect of alcohol type ang co-solvent. The Journal of Supercritical Fluide. 2018. V. 137. P. 50 - 56 (https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.008).

22 Умінський С. А., Інютін С. В. Гідродинамічне обладнання для отримання біопалива. Техніка та технології АПК. 2013. №2 (41). С. 11–13.

23 M. Chernoch, M. Hajek, F. Skopal. Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester end glycerol phases. Bioresourse Technology. 2010. V.101 (7). P. 2071-2075 (https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.035).

24 V. Zlatar, M. Obranovich, Purification of the ester phase by water extraction in biodiesel production. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2018. V. 95 (1). P. 1431-1444 (https://doi.org/10.1002/aocs.12133).

25 V. Ribun, S. Kurta, T. Hromovy, O. Khatsevich. Improving the Technology Synthesis and Properties of Biodiesel. Physics and chemistry of solid state. 2018. 19(3). P. 258-269 (https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.258-269).

26 L. I. Cheladyn et al. Wastewater purification technology by two-stage treatment in electrical device of a compact local installation. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. V.3 (10). P. 63-70 (https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206815).

27 V. L. Cheladyn et al. Sludge of oil refining units and their processing. Journal of Ecological Engineering.2020. V. 21 (7). P. 169-177 (https://doi.org/10.12911/22998993/125556).

28 Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite/ R. Konig at al.. Journal of Cleaner Production. 2020. V. 258. P. 120500 (https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120500).

29 ДСТУ ISO 6060:2003. Якість води. Визначення хімічного споживання кисню.

30 Ю. Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: 1984, 448 с.

31 S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal. 2010. V. 156 (1). P. 11-24 (2010) (https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029).

L. Cheliadyn[1], V. Ribun[2],
V. Cheliadyn[3]
[1]Ivano-Frankivsk National
Technical University of Oil and Gas,
[2]Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
[3]G. V. Kurdyumov Institute for
Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine

TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF IMPROVING BODIESEL PRODUCTION FROM VEGETABLE OILS

Traditional biodiesel production technologies are complex, energy consuming and lead to the formation of by-products, such as glycerol phase and waste water during biodiesel washing. The paper deals with improving the technology of biodiesel production by treating rapeseed oil with an emulsifier to obtain a microemulsion of oil and ethanol, which do not mix with each other. The use of excess sodium ethoxide allows to transesterify both rapeseed oil and glycerol, which is a by-product of traditional technologies. The esterification products of glycerol are ethyl glycerates. Biodiesel, containing ethyl ethers of glycerol, has better performance properties. The technological scheme of such a process does not require the separation stage of glycerol and biodiesel phases. However, this product should be thoroughly cleaned. Therefore, a centrifuge was added to the technological scheme. The new technological scheme of the process makes it possible to improve the technology of biodiesel synthesis. The traditional technology of biodiesel production involves cooling and draining the wash water into the sewer, which is unacceptable in the modern conditions of environmental pollution. The paper considers the solution to the problem of wastewaters that accumulate after the washing phase. They contain the residues of salts, sulfuric acid, ethyl alcohol and emulsifier neonol, which form a stable azeotropic mixture. The traces of ethyl alcohol can be removed by simple distillation. However, removing other components requires the use of advanced methods. To reduce pollution in the wash water, the approbatory studies of the effective physico-electrochemical technology were performed by means of treating water in an electrical device before it was directed to a thin-layer settling tank and then to the filtration through zeolite. This purification technology helps to increase the purification degree in terms of chemical oxygen demand (COD) from 86.8 to 92.5 that proves reducing pollutants entering the environment. The proposed improvements of biodiesel technology help to increase the yield of biodiesel due to the esterification of glycerol and make the process more environmentally friendly.

Key words: transesterification; ethanol; biodiesel; microemulsion; wash water; chemical oxygen demand.

References

1 Advances in Solid-catalyc and Non-catalyc Technologies for Biodiesel Production/ A. Islam et al. Energy Conversion and Management. 2014. V.88, P. 1200-1218 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.037).

2 J. Yan, Y. Yan. Biodiesel Production and Technologies. Encyclopedia of Sustainable Technologies. 2017. P. 261-272 (https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10110-1).

3 B. Karmakar, G. Halder. Progress and future of biodiesel synthesis:Advancements in oil extraction and conversion technologies. Energy Conversion and Managament. 2019. V. 182 P. 307-339 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.066).

4 S. P. Singh, D Singh. Biodiesel productionthroug the use of different sources and characterization of oils and their esters as substitute of diesel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. V. 14. P. 200 - 216 (https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017).

5 V. I. Kyrychenko, V. V. Kyrychenko, V. S. Ribun, M. B. Skladaniuk. Alternative fuels from vegetable oils: innovative methods and technologies of purification and usage. Physics and chemistry of solid state. 2020. V. 21(3). P. 552-559 (http://doi.org/10.15330/pcss.21.3.552-559).

6 Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel/ P. Andreo-Martinez et al. Energy Conversion and Managament. 2018. V. 173, P. 187-196 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069).

7 Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils/ R. Guzatto et al.. Fuel. 2012. V. 92 (1), P. 197-203 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.010).

8 Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review/ M. Tabataboei et al.. Progress in Energy and Combustion Science. 2019. V. 74 P. 239-303 (https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001).

9 Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol/ X. Lui et al. Fuel. 2008. V.87, (7). P. 1076-1082 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.059).

10 M. Athar, S. Zaidi. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V.8(6), P. 104525 (https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523).

11 Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis/ E. Loeto et al. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44 (14). P. 5353 - 5363(https://doi.org/10.1021/ie049157g).

12 V. G. Sister i dr. Analiz fiziko-himicheskih i himmotologicheskih svoystv obraztsov biodizelnyih topliv s razlichnyim soderzhaniem metilovyih efirov zhirnyih kislot. Himicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2008. # 11. S. 42 – 44.

13 Sposib oderzhannia biodyzelnoho palyva shliakhom pereesteryfikatsii tryhlitserydiv etanolom na katalizatori: pat. 98281 Ukraina: MPK S 10 L 1/02, C 07C 67/02, C 07C 67/03, C 07C 69/003 . № a 201108659; zaiavl. 11.07. 2011; opubl. 25.04.2012, Biul. №8.

14 S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. Catalytic Communications. 2004. V.5(12). P. 721-723 (2004) (https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.001).

15 A. Demibras. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. Energy Conversion Management. 2006. V. 47 (15-16). P. 2271-2282 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.11.019).

16 Biodiesel from waste cooking oil via base catalytic and supercritical methanol transesterification/ A. Demibras et al. Energy Conversion Management. 2008. V. 50 (4), P. 923-927 (https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.023).

17 L. Wang, J. Yang, Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. Fuel. 2007. V. 86 (3). P. 328-333 (https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.022.

18 Poluchenie biodizelnogo topliva v sverhkriticheskih flyuidnyih usloviyah: bez kataliticheskiy i kataliticheskiy varianty /S. V. Mazanov i dr. Vestnik tehnologicheskogo universiteta. 2015. T. 18, #7. S. 159–161.

19 P. Prasertpong, N. Tippayawong. Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid. Energy Procedia. 2019. V.160. P. 253-259 (2019) (https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.144).

20 Process for the production of biodiesel in continuous mode without catalysts: pat. 2007/0010681 A1 USA: publ. 11.01.2001.

21 M. Tobar, G. A. Nunez. Supercritical transesterification of microalgae triglycerides for biodiesel production: Effect of alcohol type ang co-solvent. The Journal of Supercritical Fluide. 2018. V. 137. P. 50-56 (https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.008).

22 Uminskyi S. A., Iniutin S. V. Hidrodynamichne obladnannia dlia otrymannia biopalyva. Tekhnika ta tekhnolohii APK. 2013. №2 (41). S. 11 – 13.

23 M. Chernoch, M. Hajek, F. Skopal. Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester end glycerol phases. Bioresourse Technology. 2010. V.101 (7). P. 2071-2075 (https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.035).

24 V. Zlatar, M. Obranovich, Purification of the ester phase by water extraction in biodiesel production. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2018. V. 95 (1). P. 1431-1444 (https://doi.org/10.1002/aocs.12133).

25 V. Ribun, S. Kurta, T. Hromovy, O. Khatsevich. Improving the Technology Synthesis and Properties of Biodiesel. Physics and chemistry of solid state. 2018. 19(3). P. 258-269 (https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.258-269).

26 L. I. Cheladyn et al. Wastewater purification technology by two-stage treatment in electrical device of a compact local installation. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. V.3 (10). P. 63-70 (https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206815).

27 V. L. Cheladyn et al. Sludge of oil refining units and their processing. Journal of Ecological Engineering.2020. V. 21 (7). P. 169-177 (https://doi.org/10.12911/22998993/125556).

28 Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite/ R. Konig at al.. Journal of Cleaner Production. 2020. V. 258. P. 120500 (https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120500).

29 DSTU ISO 6060:2003. Yakist vody. Vyznachennia khimichnoho spozhyvannia kysniu.

30 Yu. Yu. Lure. Analiticheskaya himiya promyshlennyh stochnyh vod. M.: 1984, 448 s.

31 S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal. 2010. V. 156 (1). P. 11-24 (2010) (https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029).

Надійшла до редакції 1 грудня 2020 р.