

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Пермяковой Ирины Александровны
«Разработка научных основ технологии
переработки жиросодержащих отходов с
повышенным содержанием свободных
жирных кислот»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

В настоящее время Российская Федерация является крупнейшим производителем растительного масла. Годовое производство составляет более 5,7 миллиона тонн. Известно, что в производстве растительных масел образуются жиросодержащие отходы, количество которых, в среднем, составляет от 1,5 до 4 % . Это свидетельствует в пользу необходимости расширять возможности утилизации жиросодержащих отходов, как с точки зрения экологии, так и с целью получения полезных товарных продуктов и сырья. К жиросодержащим отходам относятся отходы мясомолочной промышленности, отходы системы общественного питания, рыбоперерабатывающей промышленности. Имеются и другие источники. Таким образом речь идет о переработке только в масштабах России до миллиона тонн в год таких отходов. Проблема переработки жиросодержащих отходов решается различными способами на протяжении нескольких столетий, поэтому разработаны и применяются как старые, проверенные временем способы, например, мыловарение, так и новые, основанные на современных достижениях (ультразвуковые методы, применение микроволнового излучения и т.п.) технологии разделения и/или переработки жиросодержащих отходов. В связи с этим работа Пермяковой Ирины Александровны «Разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов с повышенным содержанием свободных жирных кислот» является **актуальной** и имеет **научное и практическое значение**.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 121 наименования, приложений. Общий объем работы составляет 199 страниц печатного текста, включая 69 таблиц и 26 рисунков.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования Пермского края для реализации научного проекта Международной исследовательской группой ученых «Соглашение №С-26/620, 2012-2014 гг.».

Во **введении** автор обосновывает необходимость постановки работы, т.к среди многочисленных методов переработки жиросодержащих отходов недостаточно информации о технологиях переработки таких отходов с высоким содержанием свободных жирных кислот, определяет цель работы и задачи, которые поставлены для достижения цели.

Глава 1 **Литературный обзор** включает 4 раздела.

В разделе «Жиросодержащие отходы как сырье для производства эфиров жирных кислот» приводится обзор источников жиросодержащих отходов в мире и в России, эти источники оцениваются как по происхождению (производственные, пищевые и др.) так и по количеству образующихся отходов. Описаны основные направления использования продуктов их переработки. Уделено внимание особенностям жиросодержащих отходов предприятий системы общественного питания, особенно сетевых, которые во многих странах Европы, Америки и в Китае в последние годы поставляют сотни тысяч тонн отработанных масел в год. Показано, что в общей массе жиросодержащих отходов

значительную часть составляют продукты с повышенным содержанием свободных жирных кислот.

Раздел «Традиционные технологии получения эфиров жирных кислот из жиросодержащих отходов» включает рассмотрение *щелочной переэтерификации растительных масел метанолом и этанолом*, где автор достаточно подробно рассмотрел достоинства и недостатки существующих технологий и определил, что использование щелочного катализа может применяться только для переработки чистых растительных масел, фактически без примеси свободных жирных кислот и воды. По литературным источникам найдено, что для переработки жиросодержащего сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот лучше подходит *технология кислотной переэтерификации растительных масел* в присутствии сильных брэнстедовских кислот – серной, соляной и фосфорной кислоты или с применением в качестве кислотных катализаторов переэтерификации кислот Льюиса. Автор указывает, что одной из причин малой скорости кислотно-катализируемой реакции переэтерификации являются диффузионные ограничения. Масло и спирты (метанол или этанол) ограничено растворимы друг в друге, так что основные реагенты для реакций оказываются разделены по фазам. В связи с этим логично рассматривается вопрос о *переэтерификации растительных масел в гомогенизированных системах*. На основе литературных данных сделан вывод о том, что для организации процесса гомогенной переэтерификации в присутствии эфиров требуются данные о количестве необходимого гомогенизатора, влиянии состава эфиров и других факторов на результаты гомогенизации. Рассмотрены и другие технологии, например, переработка в сверхкритических условиях, применение гетерогенных катализаторов и т.д.

Раздел «Математическое моделирование фазовых равновесий на основе модели UNIFAC». Т. к по мнению автора, основанном на анализе литературы, ключевой проблемой различных вариантов рассматриваемых технологических процессов являются диффузионные ограничения по причине низкой взаимной растворимости масла и спирта (метанола или этанола) необходимо искать пути интенсификации массопереноса компонентов через границу раздела фаз или, как наиболее кардинальное решение проблемы, проведение гомогенизации смеси реагентов. Управление таким процессом невозможно без знания данных фазового равновесия для систем. Среди основных моделей, которые применяются для расчета данных фазового равновесия, является модель UNIFAC, которая широко применяется для систем, включающих сложные эфиры. Автор проанализировал ограничения типовой модели и определил, что требуется модифицирование модели UNIFAC, прежде чем ее применять для моделирования систем, включающих в свой состав триглицериды и высшие жирные кислоты.

Во **второй главе** приведены методики анализа и методы исследования, которые позволяют судить о достоверности полученных автором результатов.

Глава 3 Научные основы технологии переработки жиросодержащих отходов.

Автор указывает, что основным фактором, который влияет на особенности производства сложных эфиров из жиросодержащих отходов, является содержание в их составе свободных жирных кислот. Поэтому в рамках предлагаемого процесса планируется решить задачу удаления свободных жирных кислот из масляной фазы и далее проводить щелочно-катализируемую переэтерификацию масел, и провести кислотно-катализируемые реакции этерификации свободных жирных кислот (в присутствии эфиров) и переэтерификация масел (в присутствии свободных жирных кислот).

Для удаления свободных жирных кислот предложена их экстракция. Разработаны технологические приемы, позволяющие экстрагировать свободные жирные кислоты в спиртовую фазу. Удалось осуществить ускоренную экстракцию жирных кислот из масляной фазы за счет создания эмульгированного состояния экстракционной системы. На основе данных фазового равновесия, полученных методом математического моделирования (UNIFAC-mod) в значительной мере удалось снизить объем экспериментов, необходимых для осуществления технологического процесса. С целью подбора технологических параметров экстракции кислот установлено, что чем больше избыток спирта по отношению к маслу при экстракции, тем выше степень извлечения жирных кислот из масла в спиртовую фазу при экстракции за одну стадию. Поэтому повышение массовое отношение спирта к маслу до технически целесообразного предела полезно для технологии. Этот предел при каждой температуре обусловлен также временем прохождения стадии расслаивания эмульсии масла и спирта. В работе показано, что при каждой температуре имеется диапазон соотношений компонентов, в котором время расслаивания не превышает 25-30 минут. Следует отметить, что такое короткое время расслаивания существенно повышает производительность.

Часть работы автора посвящена расширению возможностей программы UNIFAC. Метод UNIFAC-mod (представленный автором диссертации) не ограничивается определением коэффициента распределения K_{FFA} и степени извлечения жирных кислот, но позволяет также проводить расчет составов равновесных фаз, и тем самым определять остаточные концентрации жирных кислот в масляной фазе и вычислять необходимое количество ступеней для экстракции. В таблице 28 (стр. 87) для процесса экстракции в качестве примера приведены расчетные данные экстракции жирных кислот из разных растительных масел, полученные с помощью алгоритма UNIFAC-mod и экспериментальные данные, что позволяет еще раз проверить корректность результатов расчетного метода. Из сравнения видно удовлетворительное совпадение расчетных величин с экспериментом. Сравнение результатов расчета для систем с использованием этанола и метанола показывает, что метанол более выгоден как экстрагент с точки зрения извлечения жирных кислот из масел за счет большего значения коэффициента распределения ($K_{FFA} = 1,099$). Кроме того, селективность метанола значительно выше селективности этанола за счет низкой растворимости в нем масел. В целом полученные результаты характеризуют метанол как более эффективный экстрагент для процесса экстракции жирных кислот из жиросодержащих отходов. Таким образом, автором разработана технология экстракции жирных кислот из масел. Выделенные кислоты могут быть использованы в дальнейшем для процесса этерификации.

Изучено гомогенизирующее действие сложных эфиров жирных кислот в системах масло-спирт и показано, что сложные эфиры с большим числом ненасыщенных связей (например, эфиры, полученные из подсолнечного масла) могут быть использованы как эффективные гомогенизаторы системы масло-этанол. Обнаружена связь строения эфира с его гомогенизирующей способностью. В случае использования эфиров с большим числом ненасыщенных связей, увеличивается взаимная растворимость масел и спиртов и для гомогенизации системы требуется меньшее количество эфиров. Показано, что сложные эфиры – продукты реакций этерификации и переэтерификации являются эффективными гомогенизаторами смесей растительных масел и низкомолекулярных спиртов, что

открывает возможности для осуществления процессов этерификации и переэтерификации в гомогенных условиях.

Реакции этерификации в кислой среде проводят в избытке спирта по сравнению с жирной кислотой, поэтому при повышенных температурах большая часть жирных кислот накапливается в спиртовой фазе, в которую переходит также катализатор. В связи с этим и в присутствии масла реакционное пространство для реакции этерификации жирных кислот должно сосредотачиваться именно в спиртовой фазе. А в тройных системах, содержащих масла, с использованием в качестве спиртового компонента *n*-пропанола и *n*-бутанола, гетерогенная область значительно меньше, чем для метанола и этанола, в том числе, в присутствии серной кислоты. Поэтому системы с *n*-пропанолом или *n*-бутанолом легче перевести в гомогенное состояние, что позволяет осуществить при кислотном катализе сочетание реакций этерификации и переэтерификации в одном реакционном пространстве. Результаты исследования позволяют сформировать реакционные системы, наиболее благоприятные для кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации, так как они становятся гомогенными, что предопределяет возможность реализации нового технологического подхода к переработке жиросодержащих отходов. Как результат появились условия осуществления совместной этерификации и переэтерификации масел и свободных жирных кислот.

Глава 4 Разработка модификаций технологической схемы применительно к переработке разных по составу жиросодержащих отходов.

На основе проведенных исследований и сделанных выводов автором предложены различные варианты реализации технологии переработки жиросодержащих отходов с повышенным содержанием свободных кислот. Технологические схемы состоят из типовых аппаратов и в различном сочетании пригодны для переработки различных жиросодержащих отходов в различные продукты. Это придает гибкость предложенной технологии, а хорошо подобранные технологические режимы позволяют проводить процессы с высокими степенями конверсии за короткое время. Это весьма важно, учитывая, что большинство реализованных сейчас технологий требуют большой продолжительности процессов. В работе приведены разработанные варианты принципиальных технологических схем и параметры осуществления процессов. Предложен алгоритм выбора вариантов сочетаний основных технологических операций, которые рассчитаны на достижение максимально эффективной переработки конкретных жиросодержащих отходов.

Глава 5 Переработка опытных партий жиросодержащих отходов

Проведены испытания разработанных модификаций технологической схемы на реальном сырье с использованием двух видов жиросодержащих отходов после их применения при жарке пищевых продуктов с использованием подсолнечного масла – ЖО-1 и ЖО-2, различающихся, прежде всего, по уровню содержания свободных кислот (3,3 и 9,4% мас.). Результаты испытаний подтвердили соответствие между расчетными и экспериментальными данными, а также позволили достигнуть высоких показателей по выходу основного продукта – сложных эфиров жирных кислот и спиртов С1 и С2, который составил 98,2%. Подтверждается возможность диверсификации продукции за

счет использования в качестве реагентов разных спиртов. Проведение испытаний подтверждено актом. Приведен пример расчета себестоимости продуктов переработки.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые при переработке жиросодержащих отходов выбран и реализован принцип повышения эффективности технологических процессов за счет целенаправленного регулирования фазового состояния специально формируемых реакционных систем. За счет гомогенизации системы без применения посторонних гомогенизаторов, удалось повысить скорость кислотно-катализируемых процессов и увеличить степень конверсии исходных веществ в сложные эфиры при проведении реакций этерификации жирных кислот и переэтерификации масел.

Впервые удалось осуществить с высокими показателями совмещение в единой гомогенной среде реакций этерификации и переэтерификации; показана также возможность проведения процессов в гомогенных системах при включении в их состав спиртов С3-С4, обладающих высоким гомогенизирующим эффектом в системах, содержащих масла и данные спирты.

Впервые при удалении свободных жирных кислот из масляной фазы удалось достичь многократного увеличения скорости экстракции за счет перевода экстракционной системы в эмульгированное состояние.

На основе результатов моделирования фазового состояния технологических систем с использованием модифицированной модели UNIFAC-mod, создана расширенная база данных для разработки научных основ технологии утилизации разных по составу жиросодержащих отходов.

Практическая значимость работы подтверждена получением патента на изобретение Российской Федерации, проведением успешных испытаний разработанных технологических приемов и включением методики расчета фазовых равновесий на основе модифицированной модели UNIFAC в рабочую программу дисциплины «Биореакторы» учебного плана бакалавриата по направлению 19.03.01 «Биотехнология».

Несмотря на общую положительную оценку работы, следует сделать ряд **замечаний**:

1. Проведенные автором исследования процессов переработки жиросодержащих отходов не учитывают присутствия реального в исходном сырье (например, пищевых жиросодержащих отходах) значительного количества глицерина, который может существенно влиять, в первую очередь, на гомогенизацию смеси, а также на реакционную способность изученных компонентов модельных смесей.

2. В работе указано, что автором «впервые обнаружено влияние кислотной среды на фазовое состояние систем неэлектролитов», что рассматривается в связи с количеством использованной серной кислоты-катализатора. Однако эту тему следовало бы

рассматривать с точки зрения кислотности среды, например, значения рН, или рКа т.к. рассматриваемая система органических веществ имеет собственную кислотность, в процессе реакций выделяется вода, а изменить значение рН, при необходимости, можно не только серной кислотой, но и другими реагентами.

3. При обсуждении модификации модели UNIFAC отмечено, что результаты расчетов коэффициента распределения K_{FFA} с использованием модели UNIFAC-mod показали вполне приемлемое соответствие с экспериментальными данными: отклонения остаются в интервале от 1,2 до 18,7- 21,3 %. Приведенное в работе сравнение с другими вариантами модели UNIFAC несомненно в пользу UNIFAC-mod, однако хорошо известно, что для химико-технологических экспериментов допустимое отклонение модели от эксперимента 5%.

4. Из экспериментальных данных по изучению процесса этерификации не ясна связь начальной скорости реакции, которую автор рассматривает как один из ключевых параметров, с достигнутой степенью конверсии. В одних экспериментах при уменьшении начальной скорости конверсия симбатно убывает (OIA66 –ButOH, 85°C, 0.5 ч, соотношение 1:15), в других (OIA66 –EtOH, 70°C, 4 ч, соотношение 1:30) не наблюдается никакой корреляции начальной скорости и конверсии.

5. В технологической части при использовании двухстадийного процесса с этерификацией экстрагированных ВЖК отогнанный спирт используется в рецикле, однако не указано, как например, в случае этанола отделить от спирта образующуюся воду (до кондиции «этанол сухой»), хотя в исследовательской части влияние воды оценено как сильно отрицательное, и приведены предельные содержания воды.

6. На стр. 12 ошибочно указано, что фталаты относятся к третьему классу опасности, а не ко второму, как по ГН (Гигиеническим Нормам) 2.2.5.1313-03 от 27.04.2003

Сделанные замечания не снизили в целом общую положительную оценку научной новизны, теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. По содержанию диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, включая 5 статей, опубликованных в журналах перечня ВАК; 2 статьи входящие в международные базы цитирования, и 7 материалов в трудах научных конференций, получен 1 патент РФ.

Диссертационная работа Пермяковой И.А. удовлетворяет паспорту специальности 05.17.04 -Технология органических веществ по пунктам 1, 2 и 9.

Рецензируемая диссертация является квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные технологические решения, направленные на создание новых высокоэффективных энерго-ресурсосберегающих технологий, приносящих наименьший экологический ущерб.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, выводам, рекомендациям и полученным результатам диссертация полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК,

утвержденном постановлении Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями по постановлению Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Пермякова Ирина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Официальный оппонент, профессор, доктор химических наук,
05.17.04 - Технология продуктов тяжелого
(или основного) органического синтеза, профессор кафедры
«Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО "ВолГТУ"

Юрий Львович Зотов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО "ВолГТУ"). 400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», Юрий Львович Зотов - д.х.н., 05.17.04 - «Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза». Тел.+7 (8442)248072, e-mail: ylzotov@mail.ru

