

3. Распоряжение №1589-р [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/>. (дата обращения: 01.10.2019)

4. Бочавер К.З., Низкотемпературный термолиз в переработке резиновых отходов. / Бочавер К.З., Клушин В.Н., Сухоруков П.Н., Шамгулов Р.Ю. // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2013. - № 11. - С. 35-40.

5. Пат. 2460743 С2 Рос. Федерация. Процесс и установка по переработке резиносодержащих отходов/ К.З. Бочавер, Р.Ю. Шамгулов; заявитель и патентообладатель К.З. Бочавер. № 2010120317/05; заявл. 21.05.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 25.

6. Пат. 2448758 С2 Рос. Федерация. Рукавный фильтр для очистки газа от пыли с короткоимпульсной продувкой/ К.З. Бочавер, Р.Ю. Шамгулов; заявитель и патентообладатель К.З. Бочавер. № 2010120320/05; заявл. 24.05.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.

УДК 543.554

**Старостина И.В., канд. техн. наук, доц.,
Столяров Д.В., асп.,
Порожник Е.В., асп.,
Рушак В.В., студ.,
Половнева Д.О., студ.**
(БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия)

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КИЗЕЛЬГУРОВОГО ШЛАМА

При рафинировании растительных масел на стадии удаления восковых веществ (винтеризации) образуется кизельгуровый шлам, который представляет собой органоминеральную композицию с содержанием органических примесей 70%. Авторами предложена термическая обработка кизельгурового шлама с получением углеродсодержащего адсорбционного материала. Результаты исследования свидетельствуют о наличии углерода и различных функциональных групп на поверхности частиц. Такие материалы, обладая адсорбционными центрами различной природы, будут проявлять активность по отношению как к полярным, так и неполярным веществам.

Ключевые слова: кизельгуровый шлам, термическая обработка, углеродсодержащий адсорбционный материал, углерод, поверхностные функциональные группы, ИК-спектр.

Растительные масла природного происхождения представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие в основном из сложных эфиров глицерина, жирных кислот (триглицеридов) различного состава и веществ, растворимых в них. В сырых маслах, не

обработанных после выделения из семян и плодов, содержатся различные примеси – свободные жирные кислоты, фосфолипиды, ароматические вещества, пигменты и воски, которые ухудшают вкусовые качества и товарный вид продукции, ускоряют ее окисление и порчу. Улучшение потребительских свойств растительных масел, особенно подсолнечного, достигается рафинацией. Растительные воски и воскоподобные вещества выделяются на стадии винтеризации, основанной на низкотемпературном фракционировании масла с последующим фильтрованием через природные порошкообразные материалы – глину, перлит, диатомит (кизельгур) и др. В результате образуются пастообразные фильтровочная отработанная масса или отработанный кизельгуровый шлам (ОКШ). ОКШ представляет собой органоминеральную композицию грязно-белого цвета с неприятным запахом прогорклого масла, содержащую диатомит, растительные воски, воскообразные и слизеподобные вещества [1, 2]. Вместе с извлекаемыми примесями при фильтровании удаляется и некоторое количество масла. Общее содержание органических примесей в отработанных шламах может достигать 70%, при этом воскоподобные составляют от 1,5 до 12% в зависимости от свойств очищаемого растительного масла. Согласно работы [3] органическая часть имеет следующий состав: моноагцилглицериды – 9%, диагцилглицериды – 14%, триагцилглицериды – 62%, жирные кислоты – 10% и эфиры восков – 5%.

В литературе описаны различные направления утилизации образующегося ОКШ. Шлам может использоваться в качестве жиросодержащей добавки при производстве комбикормов для сельскохозяйственных животных, в технологии получения кускового мыла и чистящих паст, в производстве строительных материалов, при переработке нефтезагрязненных шламов и др. [4-7].

Ранее проведенные исследования показали возможность получения на основе ОКШ углеродсодержащего сорбционного материала [8, 9]. В результате термической обработки ОКШ в интервале температур от 430 до 600°C в течение 1 час в условиях недостатка кислорода происходит неполное окисление органических примесей с образованием саже-графитовых композиций на поверхности основного минерала – диатомита и формирование нового продукта – углеродсодержащего термически модифицированного кизельгурового шлама (ТКШ).

Максимальное содержание углерода – 10,31% образуется при температуре 450°C. Увеличение температуры до 600°C способствует

разрушению углерода - происходит его окисление до CO_2 и содержание снижается до минимального значения – 0,49% [10].

Для решения целого ряда прикладных задач, связанных с использованием полученного углеродсодержащего адсорбционного материала необходимо иметь информацию не только о его химическом составе, но и о характере и содержании функциональных групп на его поверхности.

Для определения функциональных групп в углеродсодержащих материалах используются различные методы - инфракрасная и фотоэлектронная спектроскопия, титриметрические и электрокинетические методы. Для определения гидроксильных групп различной природы (фенольных групп, карбоксильных групп), а также гидроксильных, образующихся при гидролизе лактонных и ангидридных циклов в углеродных материалах часто используется метод Бозма [11 - 14], основанный на том, что группы различного типа имеют разную кислотность и могут быть нейтрализованы основаниями разной силы.

В ряде работ представлены результаты по использованию метода Бозма для определения гидроксильных групп в образцах активных углей, графита и углеродных нанотрубок [15, 16].

В данной работе анализировали влияние температурной обработки ОКШ на химическую природу поверхности частиц получаемых продуктов. С этой целью проводили качественный анализ наличия функциональных групп различной природы с использованием инфракрасной спектроскопии, а количественный - методом избирательной нейтрализации по Бозму. ИК-спектры ОКШ, обработанного при температурах 450 и 500 °С, с условным обозначением - ТКШ₄₅₀ и ТКШ₅₀₀, соответственно, представлены на рисунке 1.

На ИК-спектрах фиксируются полосы со значительной интенсивностью при 471, 791 и 1088-1092 см^{-1} , которые можно отнести к силоксановым группам типа Si-O-Si, что хорошо согласуется с результатами исследований природного диатомита [17].

Найдены полосы поглощения, которые можно отнести как к фосфатам (1000-1100 см^{-1}), так и к группам C-O [18], что хорошо согласуется с исследованиями, представленными в работе [1]. Полоса при 791 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями $\nu_s(\text{Al-O})$ глинистых примесных минералов, входящих в состав диатомита.

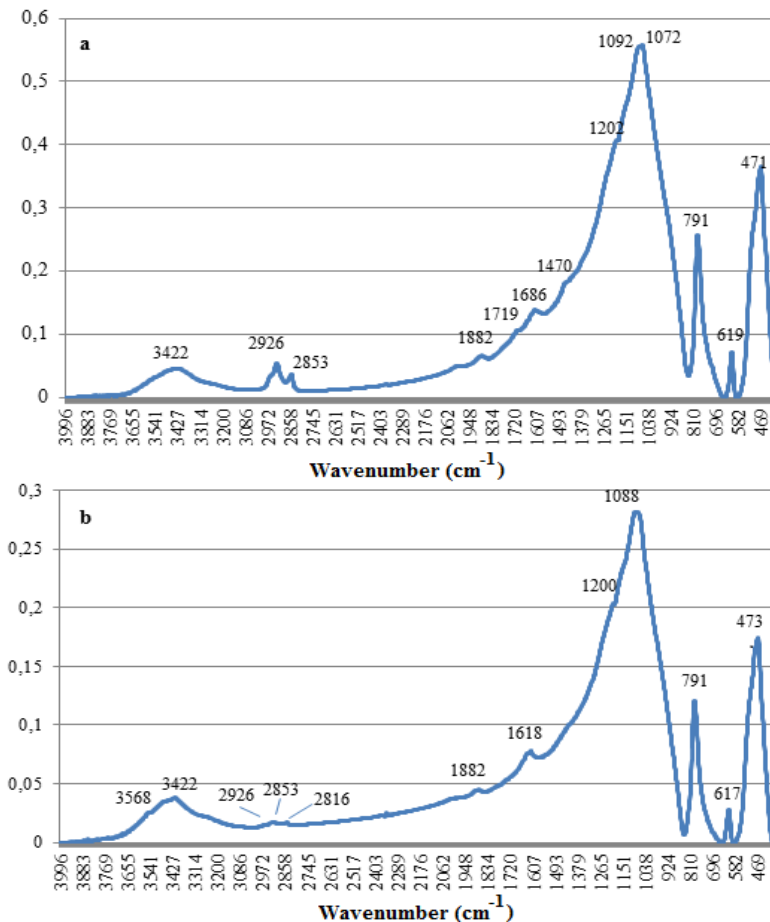


Рис. 1 - ИК-спектры углеродсодержащих адсорбционных материалов - ТКШ₄₅₀ (а) и ТКШ₅₀₀ (б)

Интенсивные полосы при 2926, 2853 см⁻¹, что соответствует области (2850 – 3000 см⁻¹), могут быть отнесены к валентным колебаниям, а полоса средней интенсивности при 1470 см⁻¹ - к деформационным колебаниям метиленовых групп и характеризуют наличие связи C_{sp3}-H на углеродной поверхности ТМШ₄₅₀ [19]. С увеличением температуры обработки до 500°C их интенсивность снижается до нуля, что свидетельствует о выгорании поверхностных форм углерода, содержащих фрагменты С-Н.

Валентные колебания при 1719 см^{-1} соответствуют карбонильной группе ($\text{C}=\text{O}$) сложных эфиров или лактона, входящих в состав растительных восков и воскоподобных веществ, что обеспечивает ТМШ₄₅₀ высокую поверхностную гидрофобность – водопоглощение не превышает 2% (таблица 1). На рис. 2. хорошо видно, что при нанесении воды на поверхность уплотненного материала образуется сидячая капля, а нефть – хорошо впитывается.

Таблица 1 - Водопоглощение ТКШ, полученного при различных температурах

Параметр	Единица измерения	Температура модификации ОКШ, °С				
		исходный	450	500	550	600
Водопоглощение	г/г	0,7	2,0	12,2	21,6	24,2

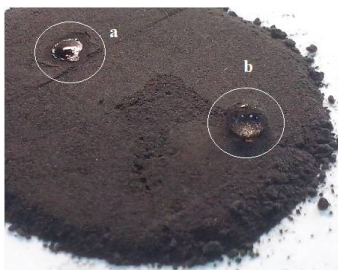


Рис. 2 - Взаимодействие уплотненного слоя ТКШ₄₅₀ с нефтью (а) и водой (b)

Увеличение температуры модификации кизельгурового шлама до 500°C приводит к разрушению воскоподобных веществ, что отражается на ИК-спектре - валентные колебания в области $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$ не фиксируются и степень гидрофобности поверхности частиц ТМШ₅₀₀ снижается – водопоглощение составляет $12,2\%$ (таблица 1).

Область ИК-спектра $3100\text{-}3700\text{ см}^{-1}$, характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп, в том числе и в молекулах воды, адсорбированных на гидроксильных группах. Предположительно, полоса 3422 см^{-1} может относиться как к C-O-H группам, так и к силанольным Si-O-H группам [20, 21], которые могут эффективно связывать тяжелые металлы по механизму ионного обмена [22].

Результаты по количественной оценке функциональных групп представлены в таблице 2.

Таблица 2- Содержание функциональных групп на поверхности ТКШ, полученных при различных температурах, $\times 10^{-3}$ мг-экв/г

Температура обработки ОКШ, °С	Функциональные группы				
	Карбоксильные	Сумма карбоксильных и лактонных	Лактонные	Сумма карбоксильных, лактонный и гидроксильных	Гидроксильные
450	4,967	7,336	2,369	8,775	1,44
500	0,503	1,147	0,644	3,477	2,33

Малые концентрации функциональных групп характерны для активированных углей [14] и определяют сходство углеродной части сорбционных материалов, полученных при температурах 450 и 500 °С, с активированными углями.

Таким образом, проведенные исследования химического состава полученных углеродсодержащих материалов на основе отработанного кизельгурового шлама, свидетельствуют о наличии углерода и различных функциональных групп на поверхности частиц. Такие материалы, обладая адсорбционными центрами различной природы, будут проявлять активность по отношению как к полярным, так и неполярным веществам.

Библиографический список

1. Косулина, Т.П. Некоторые свойства и состав отходов масложировой промышленности стадии винтеризации растительного масла / Т. П. Косулина, О. С. Цокур, А. С. Левашов, Д. Ю. Лукина // Экологический вестник научных центров ЧЭС. - 2013. - № 4. - С. 67-75.
2. Нетреба, А.А. Использование электрофизических методов обработки подсолнечного масла в технологии вымораживания / А. А. Нетреба, Ф. Ф. Гладкий, Г. В. Садовничий, Т. Г. Шкаляр // Масложировой комплекс. - 2014. - № 2 (45). - С. 29-33.
3. Попова, Л.В. Модификация резин продуктами на основе отходов производства подсолнечного масла: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. - Воронеж, 2010 – 224 с.
4. Попова, Л.В. Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в рецептурах резиновых смесей / Л. В. Попова, О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, С. И. Корыстин // Каучук и резина. - 2008. - № 4. - С. 45-46.
5. Косулина, Т.П. Химический метод утилизации нефтешламов на основе отходов стадии винтеризации растительных масел / Т. П. Косулина, О. С. Цокур // Экология и промышленность России. - 2014. - № 9. – С. 10-13.

6. Никитина, А.Е. Перспективы утилизации крупнотоннажного отхода масложировой промышленности / А. Е. Никитина и др. // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сб. докл. всероссийской научно-техн. конф., г. Белгород, 17-19 сентяб. 2018 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – С. 27-34.

7. Старостина, И.В. Шламовый отход стадии винтеризации растительных масел – основные направления переработки и утилизации / И. В. Старостина, Е. В. Порожнюк, А. Е. Никитина, О. А. Плотникова, Е. К. Костина, К. А. Калашникова // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: сб. докл. Междунар. научно-техн. конф., г. Алушта, 4-8 июня 2018 г. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – Ч. III. - С. 163-172.

8. Starostina, I. Efficient carbonaceous sorbent based on the waste sludge of oil extraction industry for purifying wastewater from petroleum products / I. Starostina, A. Nikitina, M. Kosukhin, Yu. Starostina // International Journal of Engineering and Technology (UAE). - 2018. - Vol. 7. - Is. 2. - Pp. 266-269.

9. Старостина, И.В. Отработанный кизельгуровый шлам масложирового производства – сырье для получения сорбционного материала /И. В. Старостина, С. В. Свергузова, Д. В. Столяров, Е. В. Порожнюк, И. Г. Шайхиев, Я. Н. Аничина// Вестник технологического университета. - 2017. – Т.20. - № 16. – С. 133-136.

10. Старостина, И.В. Влияние температуры модификации отработанного кизельгурового шлама на некоторые характеристики получаемого продукта /И. В. Старостина, А. Е. Никитина, Е. В. Порожнюк, Д. В. Столяров, А. А. Попова, О. А. Плотникова, Д. О. Половнева // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сб. докл. всероссийской научно-техн. конф., г. Белгород, 17-19 сентяб. 2018 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – С.75-79.

11. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп // Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. – М.: Мир, 1968. – С.186-288.

12. Boehm, H.P. Chemical identification of surface groups/ H. P. Boehm // Advances in catalysis and related subjects. - 1966. - No 16. - Pp. 197-274.

13. Петренко, Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Д. Б. Петренко // Вестник Московского государственного областного университета. - 2012. - № 1. - С. 157-160.

14. Коноваленко, Т.А. Исследование физико-химических закономерностей сорбции органических веществ и ионов металлов на углеродминеральных сорбентах, полученных из сапропелей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. - Омск, 2010. – 126 с.

15. Oickle, A. M. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper // Carbon. - 2010. - V. 48. - Pp. 3313-3322.

16. Wang, Z. The surface acidity of acid oxidized multiwalled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions / Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al // Carbon. - 2009. - Vol. 47. - Pp. 73-79.

17. Никифоров, Е.А. Учет особенностей структуры диатомита при производстве пеностеклокерамических теплоизоляционных изделий / Е. А. Никифоров, Ю. А. Убаськина, Г. К. Рябов, Е. Г. Фетюхина // Региональная архитектура и строительство. - 2011. - № 1. - С. 60-64.

18. Накомото, К. ИК-спектры и КР спектры неорганических и координационных соединений / К. Накомото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

19. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.

20. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 1128 с.

21. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ /А. В. Киселев, В. И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 459 с.

22. Коваленко, Т.А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод/ Т. А. Коваленко, Л. Н. Авдеева // Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. - № 18. - С. 189-195.

УДК 541.185.65

Тарасова Г.И., д-р техн. наук, доц.

Дружченко А.Н., студ.

(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

ПИГМЕНТЫ – НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЛИЗНОГО ТМО₃₀₀

Работа посвящена важной проблеме современности – проблеме переработки одного из видов крупнотоннажных промышленных отходов сахарной промышленности –транспортёрно-моечного осадка (ТМО). Данная проблема не нова, но, к сожалению, до настоящего времени не нашла своего кардинального решения.

В статье дано теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение принципиальной возможности получения рациональным экологическим способом пигментов – наполнителей в лакокрасочные материалы на основе термолитного при температуре 300°С ТМО.

Экспериментально найдены оптимальные составы пигментов различной цветовой гаммы с наилучшими показателями по маслосемкости и укрывистости.

Ключевые слова: отход ТМО, термолит, пигменты - наполнители, лакокрасочные материалы, дисперсность, маслосемкость, укрывистость, адгезия

В России среди перерабатывающих отраслей агропромышленного комплекса наиболее материалоемкой является сахарная промышленность, в которой объем сырья и вспомогательных материалов, используемых в производстве, в несколько раз превышает