

УТИЛИЗАЦИЯ ОКСО-НЕУСТОЙЧИВЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Л.Н. Студеникина, Л.В. Попова, В.И. Корчагин

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Исследована отработанная микроцеллюлоза (МЦо) стадии винтеризации производства рафинированных растительных масел (отработанный адсорбент). Проведена оценка стабильности состава МЦо при различных условиях хранения (с доступом и без доступа кислорода воздуха, при температуре 20 и 4 °С). Предложена технологическая схема утилизации МЦо в качестве добавки-пластификатора для полимерных композиций. Установлено, что показатель вязкости расплава композиции "полиэтилен :микроцеллюлоза" (70:30 % по массе) снижается на 14 % при введении добавки-пластификатора на основе МЦо и стретч-полиэтилена (50:50 % по массе) в количестве 20 % по массе.

Ключевые слова: отходы адсорбентов, окисление, фитотоксичность, утилизация отходов, полимерные композиты, микроцеллюлоза, полиэтилен, пластификатор

Utilization of Oxo-unstable Waste in the Production of Polymer Compositions

L.N. Studenikina, L.V. Popova, V.I. Korchagin

Voronezh State University of Engineering Technologies, 394036 Voronezh, Russia

Investigated spent microcellulose (MC) of the stage of winterization of the production of refined vegetable oils (spent adsorbent). The stability of the MC composition was evaluated under various storage conditions (with and without access to oxygen, at temperatures of 20 and 4°C). A technological scheme for the disposal of MC as a plasticizer additive for polymer compositions is proposed. It was found that the melt viscosity index of the composition "polyethylene: microcellulose" (70:30% by weight) decreases by 14% with the introduction of an MC-based plasticizer and stretch polyethylene (50: 50% by weight) in an amount of 20% by weight.

Keywords: adsorbent wastes, oxidation, phytotoxicity, waste recovery, polymer composites, microcellulose, polyethylene, plasticizer

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-03-4-8

Традиционные технологии производства рафинированных и дезодорированных растительных масел предусматривают использование в качестве адсорбентов отбеленных глин, кизельгуров и т.д., способы вторичного использования которых известны [1, 2]. В последнее время на ряде предприятий внедряется технология с использованием в качестве адсорбента микроцеллюлозы, которая после выработки своего сорбционного ресурса становится производ-

ственным отходом — отработанной микроцеллюлозой (МЦо). В Воронежской области объемы образования МЦо превышают 2 тыс. т в год. На данный момент в литературных источниках крайне ограничена информация об этом виде вторичного сырья. Известно, что в составе МЦо содержатся такие ценные компоненты, как жирные кислоты и воск [3], а способы ее полезного использования могут быть связаны с производством полимерных композитов [4]. Од-

нако входящие в состав МЦо вещества (в частности, жирные кислоты) не стабильны и в процессе хранения могут подвергаться окислению с образованием токсичных для окружающей среды соединений.

Цель работы — оценка стабильности отработанной микроцеллюлозы в различных условиях хранения по показателям перекисного, бромного и кислотного числа, определение ее экобезопасности методом фитотестирования, а также разработка способа утилизации

в производстве полимерных композиций.

Объектом исследования была отработанная микроцеллюлоза стадии винтеризации масложирового производства (отработанный адсорбент), представляющая собой окамкованную массу, содержащую не менее 50 об.% пластифицирующих компонентов (восков, жирных кислот) и имеющую в начальный период хранения характерный запах подсолнечного масла. На рис. 1 показаны образцы микроцеллюлозы "чистой" и отработанной.

Структуру микроцеллюлозы определяли с помощью цифрового микроскопа Levenhuk-D670T с программным обеспечением Levenhuk TourView. Для оценки стабильности МЦо в различных условиях хранения ее помещали в контейнеры на 120 сут, одну часть которых оставляли без крышек (условия "с доступом кислорода воздуха"), другую часть плотно закрывали крышками (условия "без доступа кислорода воздуха"), кроме того, часть контейнеров хранили при комнатной температуре ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), а часть — в холодильнике ($t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Через каждые 30 сут отбирались пробы для исследования основных показателей МЦо: кислотного, перекисного и бромного числа. Кислотное число определяли по ГОСТР 50457 — 92, бромное число — по методу Кноппа, перекисное число — по ГОСТ Р51487 — 99. Фитотоксичность определяли по методу учета энергии прорастания семян тест-объекта. Определение показателей вязкости расплава полимерных композиций, пластифицированных добавкой на основе МЦо, проводилось методом капиллярной вискозиметрии с помощью реометра "SmartRHEO 1000" с программным обеспечением "CeastVIEW 5.94 4D".

Посредством микроскопирования МЦо визуализируется как хлопья, образованные в ре-



Рис. 1. Микроцеллюлоза "чистая" (а) и отработанная (б)

Fig. 1. Microcellulose "clean" (a) and wasted (b)

зультате налипания на целлюлозные волокна жиро- и воскоподобных веществ (рис. 2).

Известно, что насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав растительных масел, под действием кислорода воздуха подвергаются окислению с образованием таких продуктов, как пероксиды, гидропероксиды, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты [5]. На рис. 3 показана динамика изменения перекисного и бромного числа МЦо в процессе хранения при различных условиях. Как видно из рисунка, в условиях доступа воздуха при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ уже через 30 сут перекисное число увеличивается с 19,7 до 80,2 моль($1/2\text{O}_2$)/кг, а через 120 сут — до 407,2 моль($1/2\text{O}_2$)/кг (без доступа воздуха при $t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ этот показатель равен соответственно 35,2 и 118,0 моль($1/2\text{O}_2$)/кг). Бромное число МЦо уменьшается при хранении, при доступе кислорода воздуха и $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 120 сут оно снижается с 45,6 до 15,3 г $\text{Br}_2/100\text{ г}$, а без

доступа воздуха при $t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ — лишь до 39,9 г $\text{Br}_2/100\text{ г}$. Быстрый рост перекисного числа указывает на активацию процессов окисления развитой поверхностью отработанной микроцеллюлозы и накопление продуктов окисления, а снижение бромного числа говорит о повышении количества непредельных соединений в составе МЦо.

Кислотное число МЦо не имеет тенденции к снижению или повышению и колеблется в пределах от 10 до 32 мг $\text{KOH}/\text{г}$ в негерметичных условиях при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и от 10 до 13 мг $\text{KOH}/\text{г}$ в герметичных условиях при $t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что окисление МЦо при хранении сопровождается появлением прогорклого запаха с последующей его интенсификацией. Полученные данные говорят об ограниченном сроке годности отработанной микроцеллюлозы, а также необходимости соблюдения условий ее хранения при реализации в качестве вторичного сырья. Для стабилизации со-

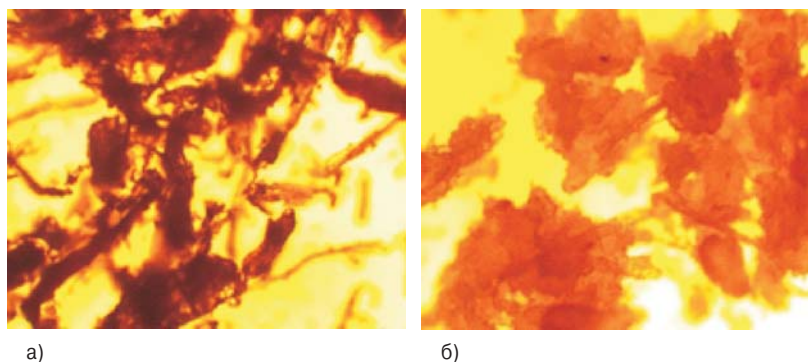


Рис. 2. Структура микроцеллюлозы "чистой" (а) и отработанной (б), x200

Fig. 2. The structure of microcellulose "clean" (a) and wasted (b), x200

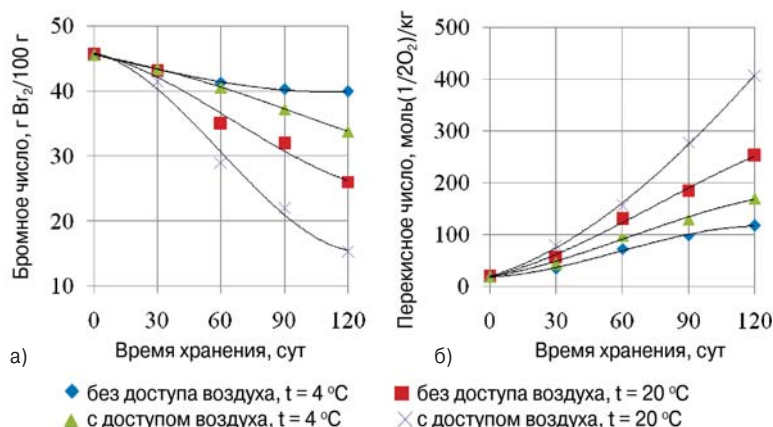


Рис. 3. Динамика изменения бромного (а) и перекисного (б) числа отработанной микроцеллюлозы при различных условиях хранения

Fig. 3. Dynamics of changes in bromine (a) and peroxide (b) the number of waste microcellulose under different storage conditions

Таблица 1. Морфометрические параметры кресс-салата при выращивании в различных модельных средах
Table 1. Morphometric parameters of watercress when grown in different model environments

Показатель	Среда			
	Контроль – чернозем (№4)	Смесь чернозем:МЦо, 70:30 об. % (№3)	Смесь чернозем:МЦо, 30:70 об. % (№2)	МЦо (№1)
Всхожесть на 5-е сутки, %	95	76	68	66
Длина на 7-е сутки, см:				
побега	6,2	4,1	3,0	2,5
корня	2,1	2,0	1,5	1,1
Масса ростка на 7-е сутки, г	0,030	0,023	0,019	0,014

става и свойств отработанную микроцеллюлозу можно подвергать ингибированию [6], что уменьшит скорость окислительных процессов и обеспечит возможность ее использования в течение длительного времени, однако это требует дополнительных исследований и подбора антиокислителей.

Комплексная оценка производственных отходов должна

включать кроме определения качественно-количественного состава, условий и сроков хранения, также и исследование их влияния на объекты окружающей среды. Одним из распространенных методов оценки экотоксичности является фитотестирование, при котором чувствительные фитиндикаторы указывают на присутствие токсичного вещества

ранними морфологическими реакциями [7]. В качестве одного из методов фитотестирования используется оценка жизнеспособности семян растений, так как семена наиболее чутко реагируют на специфические стрессовые факторы, к которым не успело адаптироваться растение во время экогенеза [8].

Были приготовлены четыре модельные среды (рис. 4, а): № 1 — МЦо (неокисленная); № 2 — смесь МЦо и чернозема в соотношении 70:30 об. %; № 3 — смесь МЦо и чернозема в соотношении 30:70 об. %; № 4 — чернозем типичный (контроль). В каждую среду высаживали по 50 семян кресс-салата. В течение недели ежедневно подсчитывали количество проросших семян (рис. 4, б) и измеряли длину надземной части растений. По методу учета энергии прорастания семян тест-растений, выраженной в процентах к контролю (по шкале: 100 % — нетоксична; 80–90 % — очень слабая токсичность; 60–80 % — слабая токсичность; 40–60 % — средняя токсичность; 20–40 % — высокая токсичность; 0–20 % — очень высокая токсичность), установлено, что МЦо (неокисленная) обладает слабой токсичностью, энергия прорастания составляет 66 %.

Морфометрические параметры кресс-салата измеряли на 7-й день проращивания, учитывалась длина проростка и длина главного корня (рис. 5), результаты приведены в табл. 1. Установлено, что по сравнению с контролем происходит снижение длины побега и дли-

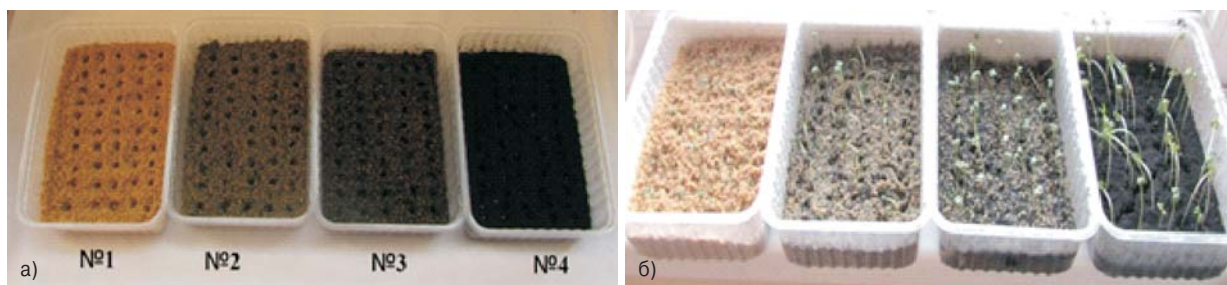


Рис. 4. Модельные среды для определения фитотоксичности МЦо (а) и всхожесть семян кресс-салата в модельных средах на 5-е сутки (б)

Fig. 4. Model media for determining the phytotoxicity of MCO (a) and germination of cress seeds in model environments on the 5th day (b)

ны корня проростков кресс-салата пропорционально объему внесенной МЦо.

Как уже было отмечено, МЦо можно использовать при получении полимерных композиций, например, способных к ускоренной деградации в окружающей среде или обладающих повышенной иммобилизационной способностью [9]. Так как в составе МЦо содержится значительное количество пластифицирующих компонентов (воска, жирных кислот), представляется целесообразной ее утилизация в качестве добавки-пластификатора для полимерных композиций, например высоконаполненных полисахаридами термопластов. Однако структура МЦо (агломераты разных размеров), а также способность к окислению требуют ее предварительной подготовки при получении добавки-пластификатора, в частности обработки антиокислителями и формования в гранулы для удобства последующего смешения с гранулами термопластов.

Технологическая схема утилизации МЦо в добавку-пластификатор для полимерных композиций показана на рис. 6. Отработанная МЦо подается в смеситель лопастной СЛ, куда также добавляется антиокислитель. При высокоскоростном вращении лопастей одновременно происходит измельчение агломератов МЦо и равномерное распределение антиокислителя в объеме отработанного адсорбента. Далее порошок МЦо, обработанный антиокислителем, подается при помощи шнекового транспортера ТШ в бункер двухшнекового экструдера ЭД, куда также поступает полимер-связующее из дозатора ДПС. В процессе экструзии происходит гомогенизация системы "полимер-связующее:МЦо" с образованием расплава добавки-пластификатора, который затем формируется в гранулы с помо-

щью грануляционной головки ГГ и вращающегося ножа Н, готовый продукт сыпается в приемную емкость Е. Целесообразно предусмотреть принудительное воздушное охлаждение формирующихся гранул при использовании полимер-связующего с температурой плавления более 100 °С, чтобы избежать спекания. Рекомендуется использовать полимер-связующее с температурой плавления не более 150 °С, чтобы снизить интенсивность окислительных процессов, которые могут протекать в МЦо при переработке, а также предусмотреть максимальную герметизацию технологического процесса для ограничения контакта МЦо с кислородом воздуха (перемещение МЦо в закрытых транспортерах, использование кожухов, минимальное время хранения



Рис. 5. Ростки кресс-салата на 7-й день проращивания в средах № 1–4

Fig. 5. Cress sprouts on the 7th day of germination in media No. 1–4

на открытом воздухе и прочее), что одновременно позволит обеспечить обеспыливание рабочей зоны.

На основании предварительно проведенных исследований по получению добавки-пластификатора на основе полимер-связующего — стретч-полиэтилена (ПЭ_{стр}), установлено, что в этом случае содер-

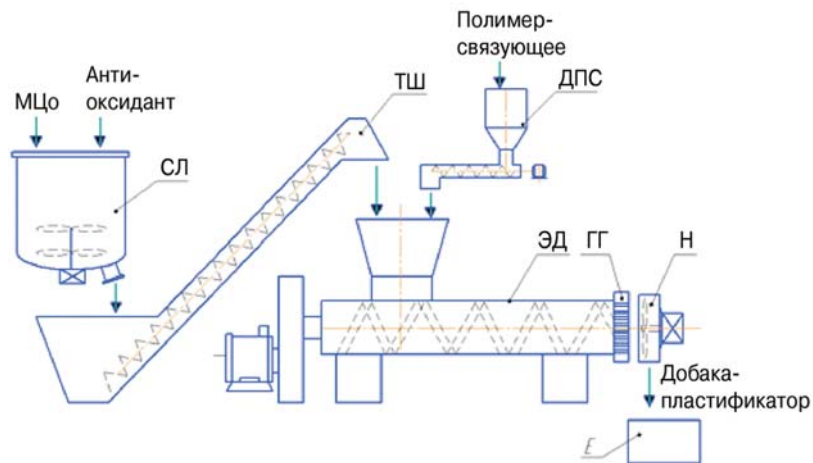


Рис. 6. Технологическая схема утилизации отработанной микроцеллюлозы в добавку-пластификатор для полимерных композиций

Fig. 6. Technological scheme of utilization of waste microcellulose in the additive-plasticizer for polymer compositions

Таблица 2. Показатели вязкости расплава, η , Па·с, композиции ПЭ:МЦ (70:30 % по массе) при различной добавке пластификатора* и скорости сдвига**

Table 2. Melt viscosity index, η , Pa·s, composition PE:MC (70:30% by mass) with different plasticizer addition* and shear rate**

Скорость сдвига, γ , с ⁻¹	Содержание пластификатора, % по массе		
	0	10	20
100	721	684	635
200	537	515	476
300	403	365	324

*Состав ПЭ_{стр}:МЦо 50:50 % по массе.

**Температура $t = 180$ °С, длина капилляра $l = 5$ мм.

жание МЦо ограничено 50 % по массе из-за слишком значительного снижения вязкости расплава добавки, не позволяющего провести формование продукта. Добавку-пластификатор на основе ПЭ_{ср} с содержанием МЦо 50 % по массе применяли при получении высоконаполненного микроцеллюлозой (МЦ) полиэтилена (ПЭ) в соотношении ПЭ:МЦ = 70:30 % по массе. В табл. 2 представлены результаты определения показателя вязкости расплава композиции ПЭ:МЦ при различном содержании

пластификатора. Установлено снижение показателя вязкости в среднем на 6 % при содержании пластификатора 10 % по массе, и на 14 % — при содержании пластификатора 20 % по массе.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что отработанная микроцеллюлоза масложировых производств может быть реализована в качестве вторичного сырья, но при этом необходимо соблюдать условия и сроки ее хранения, так как она имеет способность окисляться в присутствии

кислорода воздуха с образованием перекисных соединений. Для объектов окружающей среды неокисленная МЦо обладает слабой токсичностью, а при ее утилизации в добавку-пластификатор для полимерных композиций целесообразно предусматривать стадии измельчения, обработки антиокислителем и экстразионного формования с полимер-связующим. При введении добавки-пластификатора в высоконаполненный микроцеллюлозой полиэтилен происходит снижение показателя вязкости расплава композиции.

Литература

1. Попова Л.В., Карманова О.В., Репин П.С., Тарасевич Т.В. Нетрадиционные методы утилизации побочных продуктов масложировой промышленности. Экология производства. 2012. № 12. С. 42.
2. Афонин К.С. Рациональное использование отработанной отбельной земли. Масла и жиры — 2012. №7. С. 47–51.
3. Студеникина Л.Н., Протасов А.В., Корчагин В.И., Шелкунова М.В. Технологические аспекты получения полимерной композиции для биофильтра с улучшенными иммобилизационными свойствами. Вестник ВГУИТ. 2015. № 1 (63). С. 150–153.
4. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Шелкунова М.В., Дочкина Ю.Н., Протасов А.В. Модификация полиэтилена микроцеллюлозой для повышения его иммобилизационной способности. Вестник ВГУ. 2018. № 3. С. 23–29.
5. Мурашова Д.Н., Макарова Н.В. Качество растительных масел в условиях термо- и микроволновой обработки. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2009. № 4 (310). С. 22–25.
6. Попова Л.В., Корыстин С.И., Тарасевич Т.В. Ингибирование сопутствующих продуктов производств растительных масел. Материалы XLV отчетной научной конференции за 2006 год в 3 частях. ВГТА. 2007. С. 182–183.
7. Коротченко И.С., Кириенко Н.Н. Оценка фитотоксичности чернозема выщелоченного, загрязненного медью. Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2014. № 4 (91). С. 149–154.
8. Sultanova M.I., Islamova A.A. Estimation of phytotoxicity of snow melt water by the method of biotesting. Modern Science. 2017. № 5–1. С. 6–9.
9. Корчагин В.И., Мельнова М.С., Студеникина Л.Н. Получение загрузки биофильтра для очистки сточных вод на основе вторичных ресурсов пищевых производств. Экономика. Инновации. Управление качеством. 2015. № 3 (12). С. 129.

References

1. Popova L.V., Karmanova O.V., Repin P.S., Tarasevich T.V. Netraditsionnye metody utilizatsii pobochnykh produktov maslozhirovoi promyshlennosti. Ekologiya proizvodstva. 2012. № 12. S. 42.
2. Afonin K.S. Ratsional'noe ispol'zovanie otrabotannoi otbel'noi zemli. Masla i zhiry — 2012. №7. S. 47–51.
3. Studenikina L.N., Protasov A.V., Korchagin V.I., Shelkunova M.V. Tekhnologicheskie aspekty polucheniya polimernoj kompozitsii dlya biofil'tra s uluchshennymi immobilizatsionnymi svoystvami. Vestnik VGUIT. 2015. № 1 (63). S. 150–153.
4. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Shelkunova M.V., Dochkina Yu.N., Protasov A.V. Modifikatsiya polietilena mikrotsellyulozoi dlya povysheniya ego immobilizatsionnoi sposobnosti. Vestnik VGU. 2018. № 3. S. 23–29.
5. Murashova D.N., Makarova N.V. Kachestvo rastitel'nykh masel v usloviyakh termo- i mikrovolnovoii obrabotki. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya. 2009. № 4 (310). S. 22–25.
6. Popova L.V., Korystin S.I., Tarasevich T.V. Ingibirovanie soputstvuyushchikh produktov proizvodstv rastitel'nykh masel. Materialy XLV otchetnoi nauchnoi konferentsii za 2006 god v 3 chastyakh. VGTA. 2007. S. 182–183.
7. Korotchenko I.S., Kirienko N.N. Otsenka fitotoksichnosti chernozema vyshchelochennogo, zagryaznennogo med'yu. Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2014. № 4 (91). S. 149–154.
8. Sultanova M.I., Islamova A.A. Estimation of phytotoxicity of snow melt water by the method of biotesting. Modern Science. 2017. № 5–1. S. 6–9.
9. Korchagin V.I., Mel'nova M.S., Studenikina L.N. Poluchenie zagruzki biofil'tra dlya ochistki stochnykh vod na osnove vtorichnykh resursov pishchevykh proizvodstv. Ekonomika. Innovatsii. Upravlenie kachestvom. 2015. № 3 (12). S. 129.

Л.Н. Студеникина – канд. техн. наук, доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий, 394036 Россия, г. Воронеж, пр-т Революции 19, e-mail: lubov-churkina@yandex.ru • Л.В. Попова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: luba030883@yandex.ru • В.И. Корчагин – д-р техн. наук, зав. кафедрой, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

L.N. Studenikina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technologies, 394036 Russia, Voronezh, Revolution Ave. 19, e-mail: lubov-churkina@yandex.ru • L.V. Popova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: luba030883@yandex.ru • V.I. Korchagin – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru