

УДК 678.762.2

Профессор С.С. Никулин, аспирант М.А. Провоторова

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.)

кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений.

тел. (473) 249-60-24

E-mail: provotorova-ma@mail.ru

к.т.н. Н.С. Никулина

(Воронежский институт ГПС МЧС России)

кафедра пожарной безопасности технологических процессов

Professor S.S. Nikulin, graduate M.A. Provotorova

(Voronezh state university of engineering technologies)

Department of technology of organic synthesis and macromolecular compounds.

phone (473) 249-60-24

E-mail: provotorova-ma@mail.ru

PhD N.S. Nikulina

(Federal state budget educational establishment the Voronezh institute of firefighting service of ministry of Russian federation for civil defence, emergencies and elimination of consequences of natural disasters) Department of fire safety process

Применение в производстве эмульсионных каучуков отхода сахарного производства - мелассы

Used in the manufacture of emulsion rubber waste of sugar manufacture – molasses

Реферат. В настоящее время большое внимание уделяется разработкам, позволяющим использовать отходы и побочные продукты, образующиеся в ходе технологических процессов некоторых производств. Это позволяет либо снизить, либо полностью исключить применение ценного и дорогостоящего сырья. Использование данного сырья в процессе производства синтетического каучука позволит не только снизить затраты на коагулирующие и подкисляющие агенты, но и улучшить экологическую обстановку. Рекомендуемые в ряде случаев эффективные коагулирующие агенты на основе полимерных четвертичных солей аммония (ПЧСА) обладают высокой коагулирующей способностью, и, следовательно, невысоким расходом при выделении каучука из латекса (3-5 кг·т⁻¹ каучука). Дефицитность и высокая стоимость данных препаратов приводит к удорожанию получаемого каучука. Кроме того известно, что применение ПЧСА требует выдерживания достаточно точной дозировки вводимого вещества при действии на латекс, за счет высокой антисептической способности могут привести к сбросу в природные водоемы загрязненных вод. Однако использование в качестве коагулирующего агента отхода свеклосахарного производства – мелассы, позволяет решить ряд проблематичных стадий в процессе производства синтетического каучука. Во-первых, хорошо изучено эффективное коагулирующее действие различных азотистых производных, относящихся к катионактивным ПАВ. В свежеприготовленных растворах мелассы их содержится около 9 мас. %, и эта величина значительно увеличивается в процессе ферментативного брожения. Во-вторых, сильно кислая среда водных растворов мелассы после хранения может позволить применять их в дополнение или вместо серной кислоты, используемой в большом количестве (до 15 кг·т⁻¹ каучука) в технологии выделения Проведенными испытаниями установлено, что вулканизаты, полученные на основе образцов каучука, выделенного мелассой, соответствовали предъявляемым требованиям и были аналогичны контрольному образцу, полученному из латекса с применением хлорида натрия.

Summary. Currently, much attention is paid to development, allowing use of waste and by-products formed during certain manufacturing processes. This allows you to either reduce or completely eliminate the use of valuable and expensive raw materials. The use of this raw material in the production of synthetic rubber will not only reduce the cost of coagulation and acidifying agents, but also to improve the environmental situation. Featured in some cases effective coalescing agents based on polymeric quaternary ammonium salts (PCHSA) have a high coagulating power, and hence low consumption of the allocation of the rubber latex (3-5 kg0t-1 rubber). Scarcity and high cost of these drugs leads to higher prices resulting rubber. Furthermore it is known that the application requires keeping PCHSA sufficiently precise dosage administered substances by the action of a latex, owing to the high capacity of the antiseptic may lead to discharge into natural waters polluted waters. However, using as the coagulating agent departing sugar production - molasses solves a number of problematic steps in the production of synthetic rubber. First, a well-studied effective coagulation effect of different nitrogen derivatives relating to cationic surfactants. In freshly prepared solutions of molasses contained about 9 wt%, and this value increases significantly during enzymatic fermentation. Secondly, highly acidic environment of aqueous solutions of molasses after storage can allow their use in addition to or instead of the sulfuric acid used in large amounts (up to 15 kg m-1 rubber) technology selection tests carried found that vulcanizates derived from rubber samples isolated molasses, consistent with the requirements and were similar to control samples prepared from the latex using sodium chloride.

Ключевые слова: эмульсионные каучуки, меласса, вулканизаты, коагуляция.

Keywords: emulsion rubbers, molasses, vulcanizates, coagulation.

© Никулин С.С., Провоторова М.А.,
Никулина Н.С., 2015

Пищевая промышленность, перерабатывающая многокомпонентное сырье, в основном, сельскохозяйственного происхождения, извлекает, как правило, один какой-либо компонент: сахар - из сахарной свеклы, крахмал - из картофеля и зерна, растительное масло - из семян подсолнечника, хлопок и др.

Для получения основной продукции сырье используется лишь на 15-30 %, остальная часть остается в отходах. Практически все эти отходы являются вторичными сырьевыми ресурсами, т.к. содержат значительные количества ценнейших веществ - витаминов, клетчатки, белка, микроэлементов и др. Однако, содержание сухих веществ во вторичных сырьевых ресурсах пищевой промышленности составляет всего 5-10 %, они очень нестойкие при хранении, быстро сбраживаются, теряя ценные компоненты и загрязняя окружающую среду.

Основными отходами сахарного производства являются: свекловичный жом, фильтрационный осадок и меласса. Эти отходы представляют большую ценность и используются на корм скоту, для удобрения полей или как сырье для выработки других видов продукции.

В тоже время в производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией одной из проблематичных стадия является стадия его выделения из латекса. Рекомендуются в ряде случаев для этих целей коагулирующие агенты на основе полимерных четвертичных солей аммония обладают высокой коагулирующей способностью, невысоким расходом на выделение каучука из латекса (3-4 кг/т каучука) [4]. Однако высокая стоимость данных продуктов приводит к удорожанию получаемой продукции, что сдерживает их активное применение в технологии выделения каучука из латекса.

Поэтому поиск новых технологических решений в технологии выделения каучуков из латексов и новых коагулирующих агентов имеет важное и актуальное значение. Активные поиски их продолжаются и до настоящего времени. Особое внимание при этом необходимо уделять и безопасности для здоровья человека и окружающей среде. Предлагаемые для этих целей коагулянты и продукты их взаимодействия с компонентами эмульсионной системы должны обесвреживаться на очистных сооружениях.

Перспективными в этом плане могут оказаться отходы предприятий пищевой промышленности и, в частности, пенный концентрат подсырной сыворотки, использование

которой в процессе выделения каучука из латекса СКС-30 АРК позволяет исключить применение минеральных солей [5].

Цель данного исследования – изучение возможности применения для выделения каучука из латекса СКС-30 АРК мелассы – отхода свеклосахарного производства.

Меласса свекловичная (патока) – отход свеклосахарного производства, сиропобразная жидкость темно-бурого цвета со специфическим запахом. Содержит 20-25 % воды, около 9 % азотистых соединений, преимущественно амидов 58-60 % углеводов, главным образом сахара, 7-10 % золы.

Состав мелассы колеблется в следующих пределах (% к массе): сухих веществ 76-85; сахара 46-51; азот общий 1,-2,0; бетаин 4-7; редуцирующие вещества 0,2-2,5; раффиноза 0,6-1,4; молочная кислота 4-6; уксусная и муравьиная кислоты - по 0,2-0,5; зола кондуктометрическая 6-11. Чистота – 56-62 %. Вязкость – 4-8 Па·с при 40 °С; рН 6-8; плотность 1445 кг/м³.

Для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса исходный раствор мелассы разбавляли водой. Для исследования использовали раствор мелассы, имеющей сухой остаток 12,2 %.

Выделение каучука СКС-30 АРК из латекса проводили по методике, описанной в работе [2].

В емкость для коагуляции загружали 10-20 г латекса (сухой остаток 19,8 %) и помещали в термостат для поддержания заданной температуры. После термостатирования в течение 10-15 минут в каучуковый латекс вводили расчетные количества заданного раствора мелассы. Перемешивали в течение 2-3 минут и вводили водные раствор серной кислоты с концентрацией 1,0-2,0 % для поддержания кислой среды коагуляции (рН 2,5-3,0). Образующуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали в теплой воде и сушили при температуре 82 ± 2 °С. Высушенные образцы каучука извлекали из сушильного шкафа и после охлаждения до комнатной температуры взвешивали на аналитических весах и рассчитывали выход крошки каучука в процентах.

Проведенными исследованиями установлено закономерное повышение выхода крошки каучука с увеличением расхода водного раствора мелассы, что соответствует повышению расхода коагулирующего агента. Установлено, что полнота выделения каучука из латекса достигалась при расходе мелассы 180-200 кг/т каучука (по сухому остатку).

На основе полученной крошки каучука были приготовлены резиновые смеси и вулканизаты по общепринятым методикам (ТУ 38.40355-99). Проведенными испытаниями установлено, что вулканизаты, полученные на основе образцов экспериментального каучука, соответствовали предъявляемым требованиям и были аналогичны контрольному образцу, выделенному из латекса с применением хлорида натрия.

Свойства резиновых смесей и их вулканизатов оценивают по следующим показателям: способность к преждевременной вулканизации по Муни ГОСТ 10722-76; кинетика вулканизации по ГОСТ 12535-84; упруго-прочностные свойства ГОСТ 270-75 после вулканизации в различных режимах для определения сопротивления реверсии; стойкость к термическому старению ГОСТ 9.024-74.

Эти отходы - органические продукты, при нарушении санитарных правил хранения могут существенно ухудшать эпидемиологическую обстановку. Несанкционированное хранение отходов приводит к увеличению количества грызунов, насекомых, некоторых видов птиц, являющихся носителями многих заболеваний.

Одним из таких отходов пищевой промышленности, который может найти применение в промышленности синтетического каучука является меласса свекловичная.

Меласса (патока) свекловичная является побочным продуктом сахарных культур. Состав свекловичной мелассы (патоки) зависит от многих факторов, таких как климатические и почвенные условия произрастания свеклы, переработки и хранения и т.д.

Анализируя состав мелассы, можно сделать вывод, что в ее составе присутствует ряд компонентов, которые могут выполнять функцию коагулирующих агентов при выделении эмульсионных каучуков из латексов.

Литературных данных по применению мелассы в качестве коагулирующего агента обнаружено не было. Поэтому как с научной, так и с практической точки зрения представляет интерес изучить возможность применения мелассы в технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов. При этом можно отметить, что по данному направлению может быть использованы мелассы, которая по основным своим показателям не может быть использована в качестве кормовой добавки или для производства спирта.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

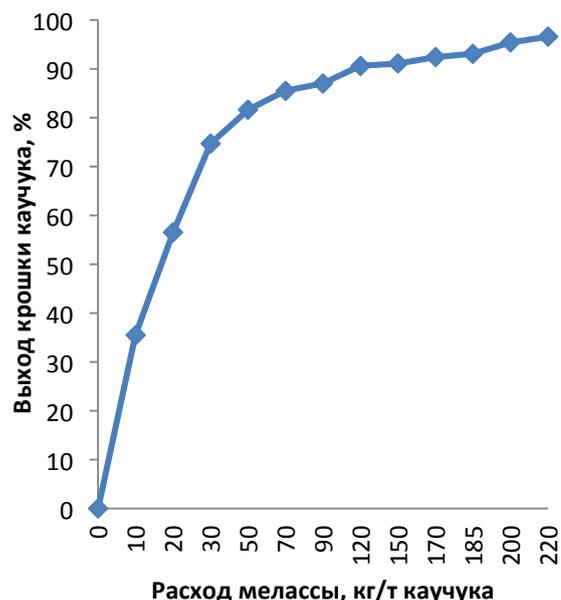


Рисунок 1. Зависимость выхода крошки каучука от расхода мелассы, кг·т⁻¹ каучука

Коагуляцию латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике. В качестве коагулирующих агентов использовали растворы перечисленных выше солей, в качестве подкисляющего агента - 1,0-2,0 % раствор серной кислоты. Температуре коагуляции 20 ± 2 °С. Выделение каучука из латекса проводили в емкости, снабженной перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры, рН коагуляции 2,5 - 3,0. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически - по массе получаемой крошки каучука.

Установлено, что полноту коагуляции достигали при расходе мелассы 185-190 кг/т каучука. В тоже время кислую среду коагуляции (рН=2,5-3,0) достигали при расходе подкисляющего агента 12-13 кг/т каучука.

Анализ представленных результатов показал, что вулканизаты, изготовленные на основе каучука, выделенного из латекса с использованием отхода сахарного производства - мелассы, обладают комплексом свойств, близким к вулканизатам, полученным на основе каучука, выделенного из латекса хлоридом натрия (стандартный образец).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Никулина Н.С., Провоторова М.А., Ряднова А.А., Митрохина С.В. и др. Изучение возможности применения в производстве эмульсионных каучуков сульфата и нитрата аммония // Промышленное производство и использование эластомеров. 2014. №3. С. 26-28.
- 2 Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В. и др. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. 124 с.
- 3 Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. М.: Интеллект, 2011. 768 с.
- 4 Рассел Дж. Каучуки. М.: Интеллект, 2012. 96 с.
- 5 Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения. 2013. 512 с.

REFERENCES

- 1 Nikulina N.S., Provotorova M.A., Ryadnova A.A., Mitrokhin S.V. et al. Study of possible use in the production of emulsion rubber sulfate and ammonium nitrate. *Promyshlennoe proizvodstvo kauchukov i ispol'zovanie elastomerov*. [Industrial production and use of elastomers], 2014, no. 3, pp. 26-28. (In Russ.).
- 2 Poyarkova T.N., Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V. et al. Praktikum po kolloidnoi khimii lateksov [Workshop on latex colloid chemistry]. Moscow, Akademiya Estestvoznaniya, 2011. 124 p. (In Russ.).
- 3 Mark J., Erman B., Eyrich F. Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya. [Rubber. Science and Technology]. Moscow, Intellekt, 2011. 768 p. (In Russ.).
- 4 Russell J. Kauchuki [Rubbers]. Moscow, Intellekt, 2012. 96 p. (In Russ.).
- 5 Klenin V.I., Fedusenko I.V. Vysokomolekulyarnyye soedineniya [Macromolecular compounds]. 2013. 512 p. (In Russ.).