

Оригинальная статья/Original article

УДК 640

DOI: <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-1-269-275>

Оценка сорбционных свойств сорбента на основе диоксида кремния

Евгения С. Шенцова	¹	evgeniya-shencova@yandex.ru
Лариса И. Лыткина	¹	larissaig2410@rambler.ru
Игорь А. Саранов	¹	mr.saranov@mail.ru
Константин К. Полянский	²	tovar201@list.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² Воронежский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова, ул. Карла Маркса, 67а, г. Воронеж, 394030, Россия

Аннотация. Для решения вопросов повышения безопасности пищевой продукции используют эффективные сорбенты. Экономическая целесообразность очистки повышается при использовании в качестве сорбентов отходы пищевых производств. С помощью современных методов были изучены состав и свойства сорбента АДК полученного из рисовой шелухи. Сорбент является разновидностью пирогенного кремнезёма. С помощью современных методов оценки качества веществ были изучены химический состав и морфологические особенности поверхности сорбента. Кроме того, исследована статическая обменная ёмкость для различных загрязнителей. Установлено, что АДК хорошо задерживает неорганические соединения, в состав которых входили железо, марганец и алюминий. Десорбция химических соединений из использованного сорбента не оказывает существенного влияния на содержание тяжёлых металлов в воде. Это свидетельствует о прочности сорбционных связей. Для установления характера связи влаги в сорбенте с определением температурных интервалов, при которых происходит дегидратация проведен синхронный термический анализ, позволивший определить температурные зоны, которые соответствуют удалению влаги, влагоудалению с разной энергией связи, а также прогнозировать режимные параметры процесса влагоудаления и выбрать наиболее эффективный способ их дегидратации. Работа использованного прибора основана на непрерывной регистрации зависимости изменения массы материала от времени или температуры при его нагревании в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере. Одновременно регистрировалось выделение или поглощение тепла образцом, обусловленное фазовыми переходами или химическими реакциями. Исследования проводили при следующих режимах: давление – атмосферное, максимальная температура 600 К, скорость изменения температуры 5 °С/мин. Опыты проводились в алюминиевых тиглях с общей массой навески 10 мг. Проведенный анализ позволил выделить периоды дегидратации воды при термическом воздействии на АДК, а также выявить температурные зоны, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией связи.

Ключевые слова: сорбент, диоксид кремния, тяжёлые металлы, влага, термический анализ

Assessment of sorption properties of sorbent based on silicon dioxide

Evgenia S. Shentsova	¹	evgeniya-shencova@yandex.ru
Larisa I. Lytkina	¹	larissaig2410@rambler.ru
Igor A. Saranov	¹	mr.saranov@mail.ru
Konstantin K. Polyansky	²	tovar201@list.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

² Russian Economic University named after G.V. Plekhanova, Karl Marx st., 67a Voronezh, 394030, Russia

Abstract. Effective sorbents are used to address the issues of improving food safety. The economic feasibility of cleaning increases when using food production wastes as sorbents. With the help of modern methods were studied the composition and properties of the sorbent ADC obtained from rice husk. Sorbent is a type of pyrogenic silica. With the help of modern methods for assessing the quality of substances, the chemical composition and morphological features of the surface of the sorbent were studied. In addition, the static exchange capacity for various pollutants was investigated. It is established that the ADC well detains inorganic compounds, which included iron, manganese and aluminum. Desorption of chemical compounds from the used sorbent does not have a significant effect on the content of heavy metals in water. This indicates the strength of sorption bonds. To establish the nature of the moisture in the sorbent with the determination of temperature intervals at which dehydration occurs, a simultaneous thermal analysis was carried out, which allowed determining the temperature zones that correspond to moisture removal, moisture removal with different binding energy, and predict the mode parameters of the moisture removal process and select the most effective way to remove them. dehydration. The operation of the device used is based on the continuous recording of the dependence of the change in mass of the material on time or temperature when it is heated in accordance with the selected temperature program in a given gas atmosphere. At the same time, the release or absorption of heat by the sample due to phase transitions or chemical reactions was recorded. Investigations were carried out under the following conditions: pressure — atmospheric, maximum temperature 600 K, rate of change of temperature 5 °C/min. The experiments were carried out in aluminum crucibles with a total weight of 10 mg. The analysis made it possible to identify periods of dehydration of water during thermal effects on the ADC, as well as to identify temperature zones that correspond to the release of moisture with different shapes and binding energy.

Keywords: sorbent, silicon dioxide, heavy metals, moisture, thermal analysis

Для цитирования

Шенцова Е.С., Лыткина Л.И., Саранов И.А., Полянский К.К. Оценка сорбционных свойств сорбента на основе диоксида кремния // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 269–275. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-269-275

For citation

Shentsova E.S., Lytkina L.I., Saranov I.A., Polyansky K.K. Assessment of sorption properties of sorbent based on silicon dioxide. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 269–275. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-269-275

Введение

Одним из перспективных способов очистки, используемых в пищевой промышленности, является сорбция. Для решения вопросов повышения безопасности продукции в настоящее время на рынке предлагаются эффективные сорбенты. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в этом качестве дешевых материалов, в том числе отходов пищевого производства.

Их можно использовать при технологической обработке, а также для выведения вредных веществ из организма человека. Таким продуктом является аморфный диоксид кремния (АДК), содержащий хелаты кремния. АДК – разновидность пирогенного кремнезёма, полученного из рисовой шелухи. Некоторые показатели качества сорбента АДК представлены в таблице 1. Влажность в продукте не превышает 1,5%. Массовая доля двуоксида кремния (SiO₂) в пересчете на прокаленное вещество составляет не менее 99,5%.

Таблица 1.

Показатели качества сорбента АДК

Table 1.

The quality indicators of the sorbent ADC

Показатель Indicator	Характеристики Characteristics
Внешний вид Appearance	Частицы белого или кремового цвета Particles of white or cream color
Насыпная плотность, г/л Bulk density, g/l: неуплотненного АДК not compacted ADC уплотненного АДК compacted ADC	120–150 180–230
Массовая доля влаги, не более, % Mass fraction of moisture, not more than, %	1,5
рН водной вытяжки pH of water extract	5,8–8,5
Массовая доля двуоксида кремния (SiO ₂) в пересчете на прокаленное вещество, не менее, % Mass fraction of silicon dioxide (SiO ₂) in terms of calcined substance, not less than, %	99,5
Массовая доля железа, не более, % Mass fraction of iron, not more than, %	0,05
Массовая доля окиси алюминия (Al ₂ O ₃), не более, % Mass fraction of aluminum oxide (Al ₂ O ₃), not more than, %	0,05
Массовая доля окиси кальция (CaO), не более, % Mass fraction of calcium oxide (CaO), not more than, %	0,03
Массовая доля калия (K), не более, % Mass fraction of potassium (K), not more than, %	0,30
Массовая доля натрия (Na), не более, % Mass fraction of sodium (Na), max, %	0,005
Массовая доля хлора (Cl), не более, % Mass fraction of chlorine (Cl), not more than, %	0,30

В ходе предварительных исследований с помощью современных методов оценки качества веществ были изучены химический состав и морфологические особенности поверхности сорбента. Кроме того, исследована статическая обменная емкость для различных загрязнителей.

Была изучена эффективность аморфного диоксида кремния АДК при очистке воды от солей металлов. Через колонки с сорбентом пропускали раствор солей металлов объемом 1 л. Концентрация солей железа, марганца, алюминия в исходном растворе составляла 5 ПДК при расчёте по железу, марганцу, алюминию. После прохождения раствора через колонку

с сорбентом оценивали остаточное количество неорганических соединений в растворе. Анализ образца водной вытяжки из сорбента осуществляли с помощью метода индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием. С целью активации пробы воды подкисляли азотной кислотой до pH = 1 и выдерживали перед анализом 10 ч.

Установлено, что сорбент АДК хорошо задерживает неорганические соединения, в состав которых входили железо, марганец и алюминий. Содержание металлов в растворе в ходе опыта уменьшилось соответственно в 54, 50 и 32 раза в сравнении с исходным содержанием (таблица 2).

Содержание солей некоторых металлов в воде до и после пропуска через колонку с аморфным диоксидом кремния

Table 2.

The content of salts of some metals in water before and after passing through a column with amorphous silica

Соли металла Salts	Содержание, мг/л Content, mg/l		ПДК в воде, мг/л The max perm. conc. in water, mg/l
	Исходный раствор Initial solution	Опытный раствор Experiment solution	
Al	1,900	0,060	0,500
Mn	0,700	0,014	0,100
Fe	1,800	0,033	0,300

Анализ процессов десорбции в АДК необходим при его использовании в условиях длительной выдержки, что характерно для современных пищевых технологий. Для проверки возможной десорбции химических соединений из использованного сорбента проведен опыт, при котором изучалось изменение содержания тяжелых металлов в воде после выдержки в ней ранее использованного для очистки АДК

с определенным содержанием данных загрязнителей. Результаты анализа образцов воды исходной (контроль) и после выдержки в ней использованного в ходе очистки сорбента свидетельствовали о протекании двух противоположных процессов: сорбции определенных ионов из воды и вымывании в воду некоторых металлов (таблица 3).

Таблица 3.

Содержание тяжелых металлов в водной вытяжке из сорбента АДК через 1 сутки выдержки

Table 3.

The content of heavy metals in the aqueous extract of the adsorbent ADC after 1 day of exposure

Металл Metal	Контроль, (мг/л) Control, (mg / l)	Водная вытяжка из сорбента (мг/л) Water extraction from the sorbent (mg/l)	ПДК в воде (мг/л) по [14] The max perm. conc. in water, mg/l
Cd	0,0006	0,0008	0,0010
Hg	0,0003	0,0004	0,0005
Pb	0,0220	0,0250	0,0300

Результаты, представленные в таблице 3, свидетельствуют о том, что превышение норм для питьевой воды по содержанию тяжелых металлов после выдержки не установлено. Концентрация тяжелых металлов соответствовала требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01 и ГОСТ Р 51232–98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества». Таким образом, десорбция не оказывала существенного влияния на содержание тяжелых металлов в воде.

Вопросы утилизации сорбента важны в условиях переработки отходов в технологиях очистки. Для более эффективного ведения такого процесса необходимо знать характер связи влаги в сорбенте с определением температурных интервалов, при которых происходит дегидратация. Для этого применили метод синхронного термического анализа, который позволяет выявить данные о механизме влагоудаления, установить температурные интервалы, а также количество влаги, удаляемой из материала [1-3]. Исследования проводились

на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) (рисунок 1) с держателем образца типа S в алюминиевом тигле с проколотой крышкой. Измерения осуществлялись в среде азота класса 5,0 (расход активного газа 40 мл/мин, защитного – 20 мл/мин).

Принцип работы термического анализатора основан на непрерывной регистрации зависимости изменения массы материала от времени или температуры при его нагревании в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере [4-11].

Одновременно регистрировалось выделение или поглощение теплоты образцом АДК, обусловленное фазовыми переходами или химическими реакциями [3]. Исследования проводили при следующих режимах: давление – атмосферное, максимальная температура – 588 К, скорость изменения температуры – 5 К/мин. Опыты проводились в алюминиевых тиглях с общей массой навески 12 мг.



Рисунок 1. Прибор синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter
 Figure 1. Simultaneous thermal analysis device STA 449 F3 model Jupiter

На рисунке 2 показаны результаты, полученные в ходе выполнения синхронного термического анализа: кривая изменения массы материала ТГ, кривая скорости изменения массы ДТГ, кривая изменения теплового потока ДСК, кривая изменения скорости теплового потока дДСК. Как видно на кривой ТГ, в процессе нагрева материала наблюдается

монотонное уменьшение массы образца, что связано с потерей влаги. С целью получения графической зависимости, отражающей зависимость изменения массы материала от температуры, была использована часть кривой изменения массы ТГ, соответствующей процессу дегидратации.

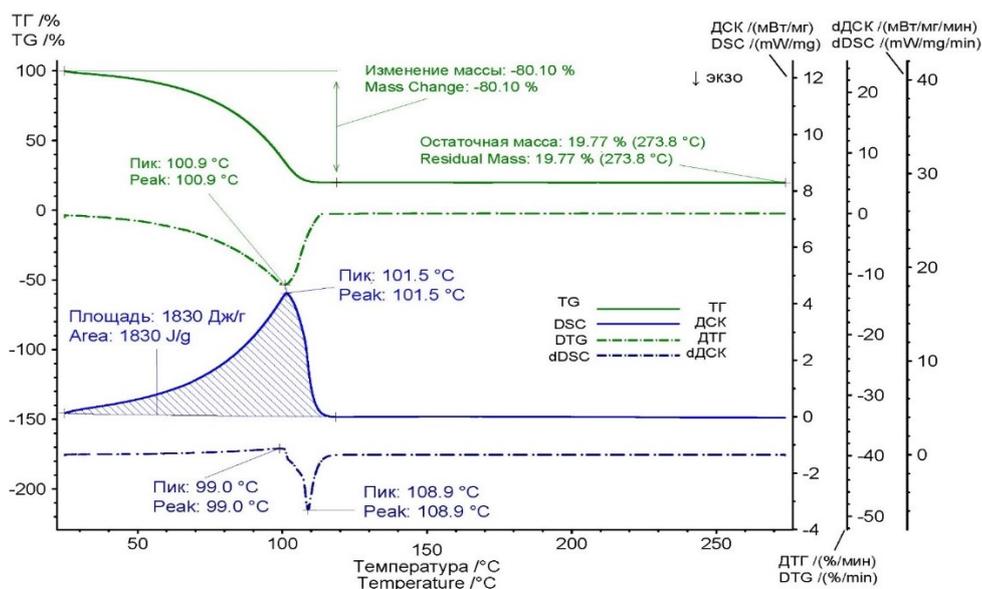


Рисунок 2. Экспериментальные зависимости изменения массы образца: кривая изменения массы материала ТГ; кривая скорости изменения массы ДТГ; кривая изменения теплового потока ДСК; кривая изменения скорости теплового потока дДСК

Figure 2. Experimental dependences of the sample mass change: the mass curve of the TG; material, the mass change rate curve of the DTG; the DSC heat flux change curve; the heat flow rate change curve dDSC

Степень изменения массы α рассчитывали как отношение изменения массы материала Δm к общему количеству влаги, которая находится в материале $\Delta m_{\text{общ}}$:

$$\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{общ}}}$$

Полученная зависимость (рисунок 3) отражает сложный характер взаимодействия

влаги и сухих веществ в материале и предполагает на разных участках полученной кривой различие в скорости дегидратации.

Для определения более четких интервалов температур и получения более подробного механизма удаления влаги, а также количества влаги, удаляемой из материала, использовалась кривая зависимости $(-\lg \alpha)$ от величины $1000/T$ (рисунок 4), где $T = 273 + t$.

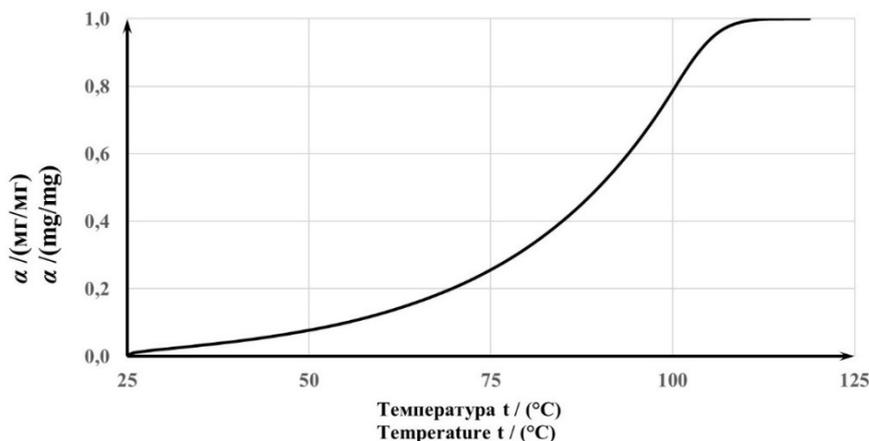


Рисунок 3. Зависимость степени изменения массы α от температуры t материала при нагревании со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Figure 3. The dependence of mass α change degree on the temperature t of the material being heated with at $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ speed

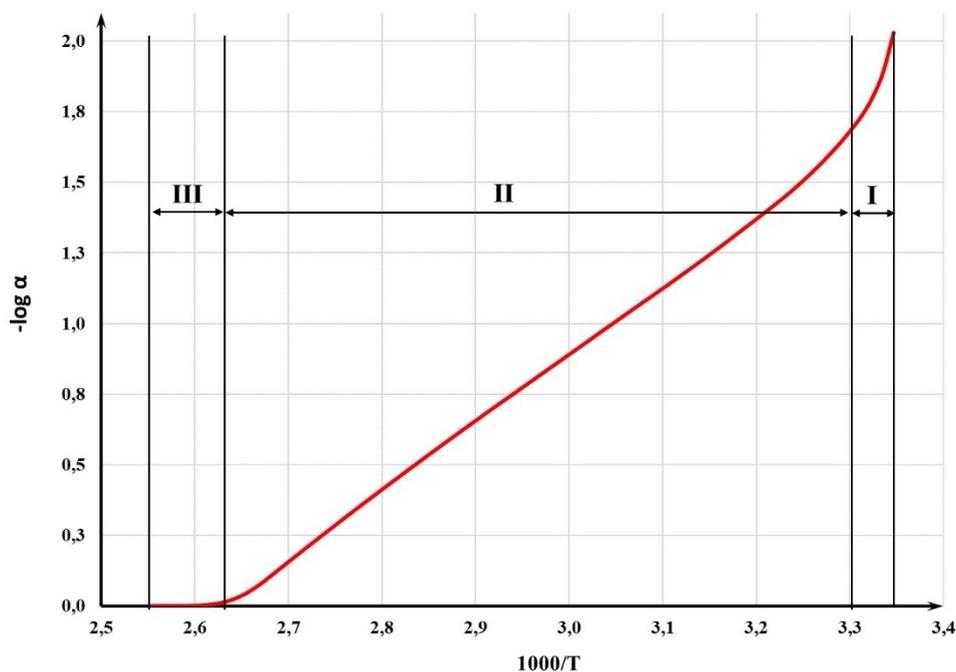


Рисунок 4. Зависимость $(-\lg \alpha)$ от величины $1000 / T$ при нагревании со скоростью подъёма температуры $5\text{ }^\circ\text{K}/\text{мин}$

Figure 4. The dependence of $(-\lg \alpha)$ on the value of $1000 / T$ being heated with a rate of temperature rise of $5\text{ }^\circ\text{K}/\text{min}$

Заключение

В ходе исследований с помощью современных методов был изучен химический состав и свойства сорбента. Детально исследованы

сорбционные свойства тяжелых металлов. Проведенный термический анализ позволил определить температурные зоны удаления влаги из материала с различной формой и энергией связи при повышении температуры, что позволит

в дальнейшем прогнозировать режимные параметры процесса удаления влаги из сорбента и выбирать наиболее эффективные способы его

обезвоживания. Доказана высокая эффективность сорбции металлических загрязнителей АДК и установлена прочность их сорбционных связей.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1 Глотова И.А., Литовкин А.Н., Артемов Е.С. и др. Исследование процессов дегидратации биополимерных систем в составе птицепродуктов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 121. С. 801–812.

1 Glotova I.A., Litovkin A.N., Artemov E.S. et al. Investigation of the processes of dehydration of biopolymer systems in the composition of poultry products. *Politematicheskiy setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic Network Electronic Scientific Journal of the Kuban State Agrarian University]. 2016. no. 121. pp. 801–812. (in Russian).

2 Магомедов Г.О., Плотникова И.В., Кузнецова И.В., Наумченко И.С. и др. Исследование форм связи влаги зефира различного состава методом термического анализа // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 3 (73). С. 42–50.

2 Magomedov G.O., Plotnikova I.V., Kuznetsova I.V., Naumchenko I.S. et al. Investigation of forms of communication of moisture of marshmallow of various composition by thermal analysis. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 3 (73). pp. 42–50. (in Russian).

3 Раскина Т.А., Пирогова О.А., Зобнина О.В., Пинтова Г.А. Показатели системы остеокластогенеза у мужчин с различными клиническими вариантами анкилозирующего спондилита // Современная ревматология. 2015. Т. 9. № 2. С. 23–27. doi: 10.14412/1996-7012-2015-2-23-27

3 Raskina, T.A., Pirogova, O.A., Zobnina, O.V., Pintova, G.A. Indicators of the system of osteoclastogenesis in men with different clinical variants of ankylosing spondylitis. *Sovremennaya revmatologiya* [Modern rheumatology]. 2015. vol. 9. no. 2. pp. 23–27. doi: 10.14412/1996-7012-2015-2-23-27 (in Russian).

4 Коротков Е.Г., Пономарёв А.Н., Мельникова Е.И., Кузнецова И.В. и др. Исследование форм связи влаги в твороге с микропартикулятом сывороточных белков // Молочная промышленность. 2016. № 8. С. 31–33.

4 Korotkov E.G., Ponomarev A.N., Melnikova E.I., Kuznetsova I.V. et al. Investigation of forms of moisture communication in curd with microparticulate of whey proteins. *Molochnaya promyshlennost'* [Milk industry]. 2016. no. 8. pp. 31–33. (in Russian).

5 Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Анализ термогравиметрических и кинетических данных различных видов древесного биотоплива Северо-Западного региона Российской Федерации // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2016. № 1 (349). С. 167–182. doi: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.167

5 Mar'yandyshchev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K. Analysis of thermogravimetric and kinetic data of various types of wood biofuels of the North-West region of the Russian Federation. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest Journal]. 2016. no. 1 (349). pp. 167–182. doi: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.167 (in Russian).

6 Абдурахманов Г.М., Лопатин И.К. Основы зоологии и зоогеографии. Москва: Академия, 2001. 496 с.

6 Abdurakhmanov G.M., Lopatin I.K. *Osnovy zoologii i zoogeografii* [Fundamentals of zoology and zoogeography]. Moscow, Akademiya, 2001. 496 p. (in Russian).

7 Галимуллин И.Н., Башкирцева Н.Ю., Лебедев Н.А. Анализ морфологической структуры и термогравиметрия стабилизирующей добавки // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 14–16.

7 Galimullin I.N., Bashkirtseva N.Yu., Lebedev N.A. Analysis of the morphological structure and thermogravimetry of a stabilizing additive. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2015. vol. 18. no. 13. pp. 14–16. (in Russian).

8 Saldarriaga J.F. et al. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA) // Fuel. 2015. V. 140. P. 744–751.

8 Saldarriaga J.F. et al. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*. 2015. vol. 140. pp. 744–751.

9 Kumar S., Krishnamurthy N. Thermogravimetry studies on ilmenite nitridation // Processing and Application of Ceramics. 2014. № 8 (4). P. 179–183.

9 Kumar S., Krishnamurthy N. Thermogravimetry studies on ilmenite nitridation. *Processing and Application of Ceramics*. 2014. no. 8 (4). pp. 179–183.

10 Huang X., Rein G. Thermochemical conversion of biomass in smouldering combustion across scales: the roles of heterogeneous kinetics, oxygen and transport phenomena // Bioresource technology. 2016. V. 207. P. 409–421.

10 Huang X., Rein G. Thermochemical conversion of biomass in smouldering combustion across scales: the roles of heterogeneous kinetics, oxygen and transport phenomena. *Bioresource technology*. 2016. vol. 207. pp. 409–421.

Lapik L., Maas D, Lapikova B, Vašina M, et al. Effect of filler particle shape on plastic-elastic mechanical behavior of high density poly (ethylene)/mica and poly (ethylene)/wollastonite composites // Composites Part B: Engineering. 2018. V. 141. P. 92–99. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035

11 Lapik L., Maas D, Lapikova B, Vašina M, et al. Effect of filler particle shape on plastic-elastic mechanical behavior of high density poly (ethylene)/mica and poly (ethylene)/wollastonite composites. *Composites Part B: Engineering*. 2018. vol. 141. pp. 92–99. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Евгения С. Шенцова д.т.н., профессор, кафедра технологии хлебопекарного, кондитерского, макаронного и зерноперерабатывающего производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, evgeniya-shencova@yandex.ru

Лариса И. Лыткина д.т.н., профессор, кафедра технологии хлебопекарного, кондитерского, макаронного и зерноперерабатывающего производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, larissaig2410@rambler.ru

Игорь А. Саранов к.т.н., инженер, отдел интеллектуальной собственности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, mr.saranov@mail.ru

Константин К. Полянский д.т.н., профессор, кафедра коммерции и товароведения, Воронежский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова, ул. Карла Маркса, д. 67а, г. Воронеж, 394030, Россия, tovar201@list.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 19.01.2019

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.02.2019

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Evgenia S. Shentsova Dr. Sci. (Engin.), professor, bakery technology, confectionery, pasta and grain processing industries department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, evgeniya-shencova@yandex.ru

Larisa I. Lytkina Dr. Sci. (Engin.), professor, bakery technology, confectionery, pasta and grain processing industries department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, larissaig2410@rambler.ru

Igor A. Saranov Cand. Sci. (Engin.), engineer, intellectual property department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mr.saranov@mail.ru

Konstantin K. Polyansky Dr. Sci. (Engin.), professor, commerce and commodity department, Russian Economic University named after G.V. Plekhanova, Karl Marx st., 67a Voronezh, 394030, Russia, tovar201@list.ru

CONTRIBUTION

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.19.2019

ACCEPTED 2.18.2019