

Разработка материала-носителя биомассы из высоконаполненного микроцеллюлозой ПВД

Мария В. Шелкунова¹ mar.sher2010@yandex.ru  0000-0002-5494-0554

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

Аннотация. Исследован композитный материал на основе ПВД (полиэтилена высокого давления), наполненный на 30 об.% древесной микроцеллюлозой (МЦ), с целью оценки возможности его применения в качестве биоагрузки (носителя биомассы) очистных сооружений. Материал получали в промышленных условиях с помощью двухшнекового экструдера с листовальной головкой, далее из листа с помощью вырубного пресса получали образцы композитной биоагрузки в виде дисков диаметром 4,0 см и толщиной 1,5 мм. Исследована микроструктура и морфологические показатели композита. Установлено, что пористость составляет около 58%, шероховатость поверхности – 3,5 ед., плотность – порядка 450 кг/куб.м. Изучены основные технологические показатели расплава композита методом капиллярной вискозиметрии, получены зависимости сдвиговых напряжений и вязкости расплава исследуемого материала в диапазоне скоростей переработки. Установлено, что композит относится к удовлетворительно перерабатываемым термопластам. Проведена коррекция Бэгли. Исследована термомеханическая стабильность материала, установлена критическая температура переработки – 200 °С. Исследованы эксплуатационные свойства материала: прочность при разрыве составила 1,6 МПа, относительное удлинение при разрыве – 12%, водопоглощение за 24 часа вымачивания – 31,2%. Сухой остаток биомассы активного ила за 10 сут его иммобилизации на композитной биоагрузке составил 5,54%, что превышает в 2,4 раза прирост биомассы на традиционно используемом материале биоагрузок – чистом полиэтилене. Материал обладает относительной химической стойкостью, не теряет своих эксплуатационных показателей в течение длительного периода эксплуатации. В частности, потеря прочности при разрыве после 5-кратного замораживания, вымачивания в 0,01 н растворах серной, уксусной кислоты и гидроксида натрия (в течение 6 мес.), воздействия УФ солнечного излучения (в течение 12 мес.), вымачивания в воде (в течение 12 мес.) не превысила 10–12%. Таким образом, композит состава ПВД:МЦ (70:30 об.%) можно рекомендовать к применению на биологических очистных сооружениях в качестве высокоэффективной биоагрузки.

Ключевые слова: композит, полиэтилен, микроцеллюлоза, биоагрузка, носитель биомассы, иммобилизация активного ила

Development of biomass carrier from high-filled with microcellulose LDPE

Mariya V. Shelkunova¹ mar.sher2010@yandex.ru  0000-0002-5494-0554

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. In this paper, a composite material based on LDPE filled with 30 vol.% wood microcellulose (MC), in order to assess the possibility of its use as a biomass carrier treatment facilities. The material was obtained in industrial conditions by means of a twin-screw extruder with a leaf head, then samples of a composite biomass carrier in the form of discs with a diameter of 4 cm and a thickness of 1.5 mm were obtained from the sheet by means of a cutting press. Investigated the microstructure and morphological parameters of the composite, it was found that the porosity is about 58%, the surface roughness is 3.5 units of density about 450 kg/cubic m. the basic technological parameters of the melt of the composite by the method of capillary viscometry, the dependences of the shear stress and the melt viscosity of the test material in the velocity range processing, it was found that the composite refers to satisfactory recyclable thermoplastics. Bagley correction was performed. The thermomechanical stability of the material was investigated, the critical temperature of processing-200 °C. the operational properties of the material were Investigated: the tensile strength was 1.6 MPa, the elongation at break-12%, water absorption for 24 hours of soaking-31.2%. The dry biomass residue of activated sludge for 10 days of its immobilization on a composite biomass carrier amounted to 5.54%, which exceeds by 2.4 times the biomass growth on the traditionally used material-pure polyethylene. The material has a relative chemical resistance, does not lose its performance over a long period of operation. In particular, the loss of tensile strength after 5-fold freezing, soaking in 0.01 n solutions of sulfuric acid, acetic acid and sodium hydroxide (for 6 months), exposure to UV solar radiation (for 12 months), soaking in water (for 12 months) did not exceed 10-12%. Thus, the composite composition of LDPE: MC (70: 30 vol.%) can be recommended for use in biological treatment plants as a highly efficient carrier material-biomass.

Keywords: composite, polyethylene, microcellulose, the biomass carrier, immobilization of activated sludge

Введение

Актуальность разработки новой высокоэффективной биоагрузки для очистки сточных вод связана с необходимостью реконструкции действующих и модернизации проектируемых биологических очистных сооружений (БОС), ужесточением экологического законодательства в сфере водоотведения, необходимостью

повышения качества и снижения рисков биологической очистки сточных вод [1, 2]. Современные БОС предусматривают наличие биоагрузки (БЗ), в качестве которой чаще всего применяются пластиковые элементы сложной геометрии (ерши, звездочки и пр.), недостатки которых (быстрое заиливание, невозможность очищения и регенерации, потеря функциональности)

Для цитирования

Шелкунова М.В. Разработка материала-носителя биомассы из высоконаполненного микроцеллюлозой ПВД // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 192–194. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-192-194

For citation

Shelkunova M.V. Development of biomass carrier from high-filled with microcellulose LDPE. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 192–194. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-192-194

снижают качество очистки [3]. Зарубежные исследования в данной области в последнее время направлены на разработку материалов-носителей биомассы с высокой иммобилизационной способностью и возможностью самоочищения (например, немецкая биоагрузка BioChip и др.) [4, 5]. Данная работа предусматривает разработку аналога современных плавающих биоагрузок в виде дисков.

Перспективность разработки технологий иммобилизации микроорганизмов для очистки сточных вод отмечают многие зарубежные исследователи [6–8]. Одним из наиболее эффективных способов повышения иммобилизационной способности биоагрузок является создание развитой пористой структуры, позволяющей фиксировать биомассу не только на поверхности, но и в объеме материала [9]. Использование пористых материалов из «чистых» полиолефинов, имеющих плотность 0,8–0,9 г/см³, сопровождается невозможностью равномерного распределения плавающей загрузки по объему азротенка (био-реактора). В связи с этим применение композитного материала на основе полиэтилена (ПЭ) и целлюлозы (Ц) является возможным решением проблемы получения эффективной биоагрузки [10], при этом с технологической точки зрения предпочтительно использовать полиэтилен высокого давления (ПВД) и микроцеллюлозу с размером частиц не более 200 мкм (МЦ).

Цель работы – получение высокоэффективной композитной биоагрузки (КБЗ) для БОС состава «ПВД:МЦ» и комплексная оценка технологических и эксплуатационных свойств материала.

В задачи исследования входило:

- получение образцов КБЗ на современном оборудовании,
- оценка морфологических показателей КБЗ (плотность, пористость, шероховатость),
- оценка технологических свойств композита «ПВД:МЦ» (реологическое поведение, термомеханическая стабильность),
- оценка эксплуатационных показателей КБЗ (прочность, эффективность иммобилизации активного ила, стойкость к внешним факторам).

Материалы и методы

Объектом исследования был композит состава «ПВД: МЦ» (ПВД марки 10803–20, МЦ – древесная) в соотношении 70:30 об.% соответственно, в качестве объекта сравнения использовали чистый ПЭ. Композит в виде листа получали методом компаудирования с использованием двухшнекового экструдера

при температуре 170 °С. Далее из листа с помощью вырубного пресса получали КБЗ в виде дисков диаметром 4 см и толщиной 1,5 мм (рисунок 1).



Рисунок 1. Образец композитной биоагрузки состава ПВД:МЦ (70:30 об.%)

Figure 1. Sample of composite biomass carrier of composition «LDPE:MC» (70: 30 vol.%)

Структуру композита оценивали с помощью цифрового микроскопа LevenhukD870T, плотность – по ГОСТ 15139–69, шероховатость поверхности – по отношению максимальной и минимальной толщины образца. Определение реологических показателей проводилось методом капиллярной вискозиметрии с помощью реометра «Smart RHEO-1000» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D». Прочностные показатели оценивали по ГОСТ 11262–80 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением StretchTest, водопоглощение – по ГОСТ 4650–2014. Эффективность иммобилизации микрофлоры оценивали весовым методом по приросту биомассы в динамике (по сухому остатку).

Результаты и обсуждение

Структурные особенности композитных материалов на основе термопластов зависят от многих факторов, в том числе от дисперсности наполнителя, текучести полимерной матрицы, сродства между компонентами и пр. От структурных особенностей, в свою очередь, зависят эксплуатационные показатели БЗ – прочность, эффективность иммобилизации биомассы, диффузия компонентов сточных вод в объем материала и т. д. Микроструктура композита «ПВД:МЦ» (70:30 об.%) показана на рисунке 2. Как видно, в сравнении с чистым ПЭ структура композита «рыхлая», пористая, это приводит к снижению прочности материала, но в то же время к повышению эффективности фиксации активного ила на БЗ. Численные показатели структуры (морфологические характеристики) композитного материала отражены в таблице 1.

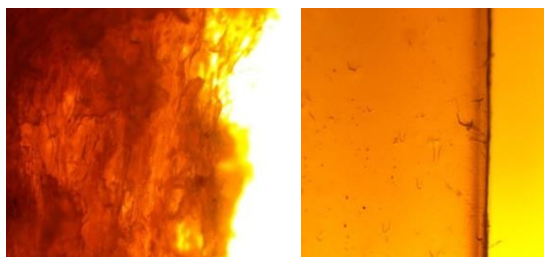


Рисунок 2. Микрофотографии срезов композита «ПВД:МЦ» (70:30 об.%) и чистого ПЭ

Figure 2. Micrographs of sections composite "LDPE:MC" (70: 30 vol.%) and pure PE

Таблица 1.

Морфологические характеристики композита «ПВД:МЦ» в сравнении с чистым ПЭ

Table 1.

Morphological characteristics of the composite "LDPE: MC" in comparison with pure PE

Показатель Indicator	ПВД:МЦ, (70:30 об.%) "LDPE:MC" (70: 30 vol.%)	ПЭ / PE
Пористость, % Porosity, %	58	0
Шероховатость Roughness	3,5	0
Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	450	860

Для прогнозирования поведения термопластичных композитных материалов в реальных производственных условиях наиболее информативен метод капиллярной вискозиметрии в диапазоне скоростей, температур и на капиллярах различной длины, который позволяет установить зависимости реологического поведения композита, его термомеханическую стабильность, а также провести коррекцию Бэгли

Зависимость вязкости и напряжения сдвига композита ПВД:МЦ (70:30 об.%) от скорости переработки ($t = 180^\circ \text{C}$, длина капилляра 5 мм) показана на рисунке 3. В исследуемом диапазоне скоростей (приближенных к реальным производственным) при температуре 180°C исследуемый композит имеет стабильное течение, без дефектов экструдата.

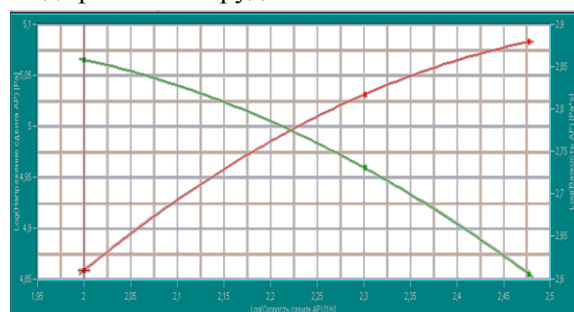


Рисунок 3. Зависимость вязкости и напряжения сдвига композита «ПВД:МЦ» (70:30 об. %) от скорости переработки

Figure 3. Dependence of viscosity and shear stress of the composite "LDPE:MC" (70: 30 vol.%) of the processing speed

Результаты проведенной коррекции Бэгли, позволяющей оценить реологические показатели композита независимо от длины формирующего канала (капилляра), представлены на рисунке 4.

Стр. 6 - финальный объект Бэгли

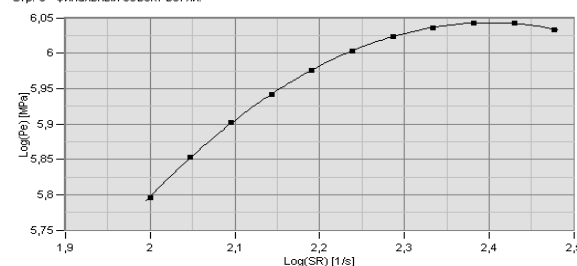


Рисунок 4. Коррекция Бэгли для композита «ПВД:МЦ» (70:30 об. %)

Figure 4. Bagley correction for composite "LDPE:MC" (70: 30 vol.%)

Так как исследуемый композит содержит значительное количество полисахарида, а его промышленная переработка подразумевает термомеханическое воздействие, возникает необходимость оценки термостойкости материала [9]. Образцы экструдатов, подвергшихся термомеханическому воздействию при различных температурах переработки, представлены на рисунке 5. Установлено, что при температуре 200°C начинаются процессы деструкции наполнителя (материал темнеет), но при этом не наблюдается срыва струи экструдата. При 220°C наблюдаются необратимые дефекты экструдата – потемнение, срыв струи, соответствующий запах. Таким образом, критической температурой для композита «ПВД:МЦ» (70:30 об.%) можно считать 190°C , но в реальных производственных условиях не рекомендуется превышать 180°C .

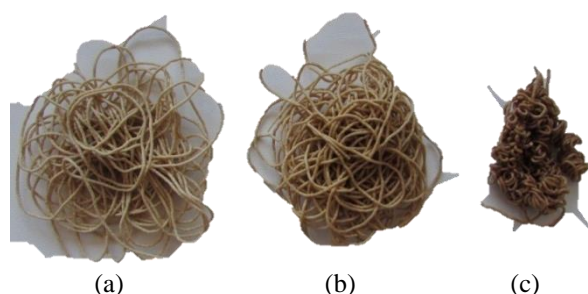


Рисунок 5. Экструдаты композита «ПВД:МЦ» (70:30 об. %) при температуре переработки, $^\circ \text{C}$: а – 180 ; б – 200 ; в – 220

Figure 5. Extrudates of composite "LDPE:MC" (70: 30 vol.%) at the temperature of processing, $^\circ \text{C}$: а – 180 ; б – 200 ; в – 220

Очевидно, что материалы, применяемые в качестве биоагрузок, должны обладать достаточной прочностью, химической стойкостью и стабильностью показателей, в связи с чем необходимо исследовать КБЗ на стойкость к внешним воздействиям, присущим БОС: диапазону pH $5 \div 8$,

отрицательной температуре на случай форс-мажорных ситуаций в зимнее время, естественным климатическим факторам, включающим солнечное УФ-излучение и пр.

Диаграмма изменения показателя прочности при разрыве композита ПВД:МЦ (70:30 об.%) при воздействии различных внешних факторов представлена на рисунке 6. Установлено, что потеря прочности при разрыве после 5-кратного замораживания, вымачивания в 0,01 н растворах серной, уксусной кислоты и гидроксида натрия (в течение 6 мес.), воздействия УФ солнечного излучения (в течение 12 мес.), вымачивания в воде (в течение 12 мес.) не превысила 10%. Таким образом, композит состава ПВД:МЦ (70:30 об.%) можно считать относительно химически стойким к внешним воздействиям.

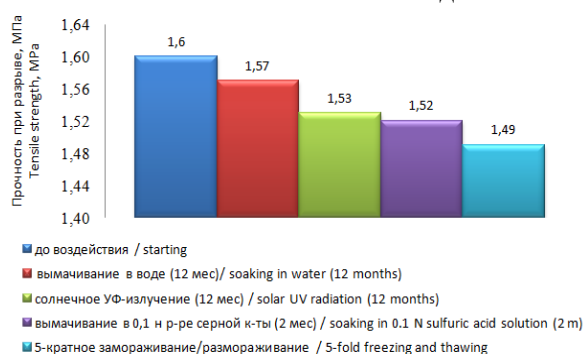


Рисунок 6. Показатель прочности при разрыве композита «ПВД:МЦ» (70:30 об.%) после воздействия внешних факторов

Figure 6. Tensile strength of the composite "LDPE:MC" (70: 30 vol.%) after exposure to external factors

Оценка эффективности иммобилизации активного ила (АИ) на КБЗ проводилась по сухому остатку биомассы в динамике контакта с исследуемым материалом в лабораторном аэротенке (объект сравнения – чистый ПЭ). Для исследования брали АИ из регенераторов аэротенков очистных сооружений г. Воронежа, гидробиологические показатели которого соответствовали данным [11]. Установлено, что иммобилизационная способность КБЗ – 5,54% прироста биомассы активного ила за 10 сут (по сухому остатку), что превышает в 2,5 раза прирост биомассы на традиционно используемом материале БЗ – чистом ПЭ.

Заключение

1. Установлено, что наполнение ПВД микроцеллюлозой (30 об.%) позволяет значительно повысить иммобилизационную способность композитной биоагрузки (более чем в 2,5 раза) за счет создания развитой структуры (пористости, шероховатости).
2. Технологические свойства бинарного композита ПВД:МЦ (70:30 об.%) позволяют проводить его переработку в современном высокоскоростном оборудовании, при этом температурный предел составляет 190°С.
3. Прочностные показатели и стойкость к внешним факторам бинарного композита ПВД:МЦ (70:30 об.%) позволяют использовать его в процессах биологической очистки сточных вод в качестве плавающей биоагрузки.


Литература

- 1 Нгуен Т.А., Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. Использование синтетических материалов на основе полиамидных волокон для интенсификации биологической очистки сточных вод // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2018. Т. 8. № 1. С. 168–174.
- 2 Маркевич Р.М., Гребенчикова И.А., Роденко А.В. Особенности биоценоза активного ила, находящегося в свободном состоянии и иммобилизованного на полимерном носителе // Труды БГТУ. 2013. №4. С.219-223.
- 3 Жмур Н.С. Анализ причин неэффективной работы малых сооружений биологической очистки. // Водоснабжение и канализация. 2010. №9–10. С.57–76.
- 4 Chernysh Y., Plyatsuk L. The carrier development for biofilms on the basis of technogenic wastes for pollutants treatment in the environmental protection technologies // Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2019. V. F2. P. 422–432.
- 5 Bidinger S.Ch., Dzedzig B. Mutag BioChip, the ultimate MBBR carrier for biological wastewater treatment. URL: <http://www.mutag-biochip.com>
- 6 Thomson T. Polyurethane Immobilization of Cells and Biomolecules: Medical and Environmental Applications. London: Wiley, 2018.
- 7 Andersson S., Nilsson M., Dalhammar G., Kuttuva Rajarao G. Assessment of carrier materials for biofilm formation and denitrification. 2008. V. 64. P. 201–207.
- 8 Cláudia Silveira S.M., Claudia M.M., Cidrão Guedes Fiúza L.M., Tédde Santaella S. Immobilization of microbial cells: a promising tool for treatment of toxic pollutants in industrial wastewater // Afr. J. Biotech. 2013. V. 12. № 28. P. 4412–4418.
- 9 Долженко Л.А. Иммобилизация активного ила на носителях биореактора в условиях нитрификации и денитрификации // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2016. № 4. С. 150–157.
- 10 Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Шелкунова М.В., Дочкина Ю.Н. et al. Модификация полиэтилена микроцеллюлозой для повышения его иммобилизационной способности // Вестник ВГУ. 2018. № 3. С. 23–29.
- 11 Жердев В.Н., Студеникина Л.Н., Шелкунова М.В. Видовой состав активного ила из аэротенков ЛОС // Модели и технологии природообустройства (Региональный аспект). 2016. № 2. С. 34–39.

References

- 1 Nguyen T.A., Kulkov V.N., Soloponov E.Yu. The use of synthetic materials based on polyamide fibers for intensification of biological purification of waste waters. *Proceedings of the universities. Investment. Construction. Realty*. 2018. vol. 8. no. 1. pp. 168–174. (in Russian).
- 2 Markevich R.M., Grebenshikova I.A., Rodenko A.V. Features of a biocenosis of active silt, in the free state and immobilized on the polymeric media. *Proceedings of BSTU*. 2013. no. 4. pp. 219–223. (in Russian).
- 3 Zhmur N.S. Analysis of the causes of inefficient operation of small biological treatment facilities. *Water supply and Sewerage*. 2010. no. 9–10. pp. 57–76. (in Russian).
- 4 Chernysh Y., Plyatsuk L. The carrier development for biofilms on the basis of technogenic wastes for pollutants treatment in the environmental protection technologies. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2019. vol. F2. pp. 422–432.
- 5 Biding S.Ch., Dzedzig B. Mutag BioChip, the ultimate MBBR carrier for biological wastewater treatment. Available at: <http://www.mutag-biochip.com>
- 6 Thomson T. *Polyurethane Immobilization of Cells and Biomolecules: Medical and Environmental Applications*. London: Wiley, 2018.
- 7 Andersson S., Nilsson M., Dalhammar G., Kuttuva Rajarao G. Assessment of carrier materials for biofilm formation and denitrification. 2008. vol. 64. pp. 201–207.
- 8 Cláudia Silveira S.M., Claudia M.M., Cidrão Guedes Fiúza L.M., Tédde Santaella S. Immobilization of microbial cells: a promising tool for treatment of toxic pollutants in industrial wastewater. *Afr. J. Biotech.* 2013. vol. 12. no. 28. pp. 4412–4418.
- 9 Dolzhenko L.A. Immobilization of activated sludge in the bioreactor media in the context of nitrification and denitrification. *Education and science in the modern world. Innovations*. 2016. no. 4. pp. 150–157. (in Russian).
- 10 Studenikina L.N., Korchagin V.I., Shelkunova M.V., Dochkina Yu.N. The Modification of polyethylene with microcellulose to increase its immobilization ability. *Vestnik VSU*. 2018. no. 3. pp. 23–29. (in Russian).
- 11 Zherdev V.N., Studenikina L.N., Shelkunova M.V. Species composition of activated sludge from LOS aeration tanks. *Models and technologies of nature management (regional aspect)*. 2016. no. 1 (2). pp. 34–39. (in Russian).

Сведения об авторах

Мария В. Шелкунова аспирант, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, mar.sher2010@yandex.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-5494-0554>


Вклад авторов

Мария В. Шелкунова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Mariya V. Shelkunova graduate student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mar.sher2010@yandex.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-5494-0554>

Contribution

Mariya V. Shelkunova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

Поступила 25/07/2019	После редакции 02/08/2019	Принята в печать 16/08/2019
Received 25/07/2019	Accepted in revised 02/08/2019	Accepted 16/08/2019