

Фундаментальная и прикладная химия, химическая технология

УДК 678

Доцент Л.Н.Студеникина, доцент А.В.Протасов,
заведующий кафедрой В.И. Корчагин, магистрант М.В. Шелкунова
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра инженерной экологии. тел. (473) 249-60-24
E-mail: lubov-churkinqa@yandex.ru

Associate Professor L.N. Studenikina, associate Professor A.V. Protasov,
head of department V.I. Korchagin, master student M.V. Shelkunova
(Voronezh state university of engineering technologies) Department of environmental engineering, phone (473) 249-60-24
E-mail: lubov-churkinqa@yandex.ru

Технологические аспекты получения полимерной композиции для биофильтра с улучшенными иммобилизационными свойствами

Technological aspects of producing polymeric compositions for biofilter with improved immobilization properties

Реферат. В качестве материала загрузки биофильтров рекомендуется применять полимерные композиции, обладающие повышенной иммобилизационной способностью. Введение в состав полиолефинов природных полисахаридов придает полимерной композиции способность к закреплению на ее поверхности микрофлоры, а дополнительное содержание в композиции биогенных элементов обеспечит поддержание жизнедеятельности микроорганизмов в случае прекращения поступления в биофильтр питательных веществ. В работе исследованы технологические аспекты получения полимерных композиций на основе полиэтилена (ПЭ), содержащих природные полисахариды – крахмал и щелочную целлюлозу (отход рафинации растительных масел), в соотношении 80 : 20 мас.%, при переработке в современном высокоскоростном оборудовании. При изучении реологических показателей установлено, что содержащиеся в целлюлозе жирные кислоты и воска способствуют смягчению композиции, при этом показатель эффективной вязкости наполненного ПЭ с использованием целлюлозы отмечается на 30-35 % ниже показателя композиции с крахмалом. Для полимерных композиций, содержащих как крахмал, так и целлюлозу, при достижении температуры переработки 200 °С наблюдается излом кривых течения, а при достижении критической температуры 220 °С наблюдается бурное газовыделение, сопровождающееся термодеструкцией композиций. Отмечено, что композиция, содержащая целлюлозу, обладает большей пористостью, чем содержащая крахмал, что способствует иммобилизации микрофлоры на носителе. Для использования в качестве загрузки биофильтров более рекомендованы композиции на основе ПЭ и целлюлозы, т.к. они обладают улучшенными иммобилизационными свойствами за счет пористой структуры, и наличия в составе полисахаридов и биогенных элементов, что подтверждается активным развитием на поверхности образцов композиции микроскопических грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*).

Summary. As the material loading of the filters, it is recommended to use a polymer composition having high immobilization capacity. The introduction of the polyolefins natural polysaccharides attached polymer composition, the ability to retain on its surface microflora, and additional content in the composition of nutrients will ensure the maintenance of microbial life in the event of termination of enrolment in the biofilter nutrients. We have investigated the technological aspects of polymer compositions based on polyethylene (PE), containing natural polysaccharides - starch and alkaline pulp (waste vegetable oil refining), in the ratio of 80 : 20 wt.%, when the processing in modern high-speed equipment. In the study of rheological indicators, it was found that contained in the cellulose fatty acid and wax soften the composition, where the effective viscosity is filled with PE with the use of cellulose is celebrated on 30 ÷ 35 % lower than the composition with starch. For polymer compositions containing as starch and cellulose, at a temperature of processing 200 °C observed fracture of flow curves, and when the critical temperature 220 °C there is a rapid release, followed by decomposition of the compositions. It is noted that the composition containing the cellulose has a higher porosity than containing starch, which facilitates immobilization of the microflora. For use as a load of biofilters more recommended songs based on PE and cellulose because they have superior immobilization due to their porous structure, and the presence in the composition of polysaccharides and nutrients, as evidenced development on the surface of the samples of the composition of microscopic fungi (*Aspergillus*, *Penicillium*).

Ключевые слова: загрузка биофильтров, полиэтилен, полисахариды, реология.

Key words: the material for the biofilter loading, polyethylene, polysaccharides, rheology.

© Студеникина Л.Н., Протасов А.В.,
Корчагин В.И., Шелкунова М.В., 2015

Перспективным направлением очистки сточных вод является биофильтрация, где в качестве загрузки используют биокатализатор с иммобилизованными микроорганизмами. Наиболее выгодным с экономической точки зрения является метод адсорбционной иммобилизации, при котором используется естественная способность многих микроорганизмов закрепляться на разнообразных носителях и продолжать свою жизнедеятельность в обездвиженном состоянии. Иммобилизация активного ила на твердом носителе вследствие развития биопленок позволяет повысить скорость и глубину очистки воды [1], при этом желательно, чтобы материал-носитель обеспечивал запас энергетического субстрата для микроорганизмов на случай прекращения поступления питательных веществ [2].

Известно также [3], что введение в состав полимерных композиций на основе полиолефинов природных полисахаридов и биогенных элементов (например, фосфолипидов) улучшает иммобилизацию микроскопических грибов на поверхности материала.

Цель работы – изучение технологических аспектов получения полимерной композиции для биофильтров с улучшенными иммобилизационными свойствами.

Содержание природного полисахарида в полиолефиновой матрице лимитируется несколькими факторами. Авторами [4] отмечено, что при малом содержании крахмала в полиолефине (до 20 % об.), его гранулы остаются капсулированными в синтетическом полимере и поэтому труднодоступны для микроорганизмов. С другой стороны [5], при содержании полисахаридов более 30 мас. % наблюдается снижение прочности материала, и возникают трудности при его промышленной переработке, а сам он становится биоразлагаемым. Таким образом, оптимальное содержание наполнителя, согласно литературным данным, составляет 20-25 мас. %.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции двух составов:

- «ПЭ: крахмал», в соотношении 80:20 мас. %;
- «ПЭ: целлюлоза», в соотношении 80:20 мас. %.

В качестве полиолефиновой матрицы использовали «стрейч-полиэтилен» – линейный полиэтилен низкой плотности с ПТР = 2,8.

В качестве наполнителя ПЭ использовали крахмал кукурузный ГОСТ Р 51985-2002. Также в качестве наполнителя применяли отход рафинации растительных масел – щелочную

целлюлозу, используемую для удаления свободных жирных кислот из подсолнечного масла. После использования такая целлюлоза содержит в своем составе жирные кислоты, воска, фосфолипиды [6].

Композиции приготавливали смешением компонентов в высокоскоростном смесителе в течение 1,0-2,0 минут с последующим экструдированием при температуре порядка $(170 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Полученные при экструдировании стренги измельчали в гранулы с размером гранул 2,0-4,0 мм. Гранулы кондиционировали на воздухе в течение 12 часов.

Реологические свойства композиций исследовали на капиллярном реометре «Smart RHEO-1000» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D» в широком диапазоне скоростей сдвига ($50-250 \text{ с}^{-1}$) при использовании двух капилляров диаметром 1,0 мм с различной длиной ($L_K = 5,0 \text{ мм}$ и $L_D = 20,0 \text{ мм}$).

На рисунке 1 представлен внешний вид полученных композиций.



Рисунок 1. Внешний вид гранул полимерных композиций для биофильтров с улучшенными иммобилизационными свойствами:

- а) на основе ПЭ и крахмала,
- б) на основе ПЭ и целлюлозы.

Отмечено, что композиция на основе целлюлозы обладает большей пористостью, чем на основе крахмала, что способствует иммобилизации микрофлоры на данном носителе.

Пористость структуры может быть вызвана такими основными причинами, как: содержание влаги в наполнителе, которая при нагревании в процессе экструзии превращается в пар и при отсутствии или неполном функционировании зоны дегазации экструдера обеспечивает вспенивание экструдата за счет упругих паров влаги; а также отсутствие совместимости ПЭ и полисахарида, и, как следствие, появление свободного объема в композиции, который может сохраняться в экструдате.

На рисунке 2 представлены зависимости показателя эффективной вязкости композиций при температуре $190 ^\circ\text{C}$ в диапазоне скоростей сдвига $1,7-2,4 \text{ с}^{-1}$, на капилляре длиной 5 мм.

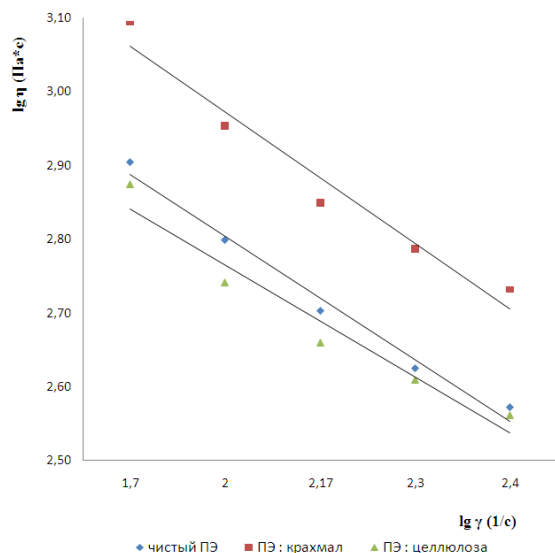


Рисунок 2. Зависимость показателя эффективной вязкости композиций от скорости сдвига при $t = 190^\circ\text{C}$

Из рисунка 2 видно, что введение в ПЭ целлюлозы, в состав которой входят воска и жирные кислоты, способствует смягчению и реализации вязкого течения при деформировании в капилляре со скоростью сдвига в диапазоне $\lg \dot{\gamma} = 1,7-2,4$ (с^{-1}), что сопоставимо со скоростями, развиваемыми в современном перерабатывающем оборудовании.

Показатель эффективной вязкости наполненного ПЭ с использованием целлюлозы отмечается на 30-35 % ниже показателя композиции с крахмалом.

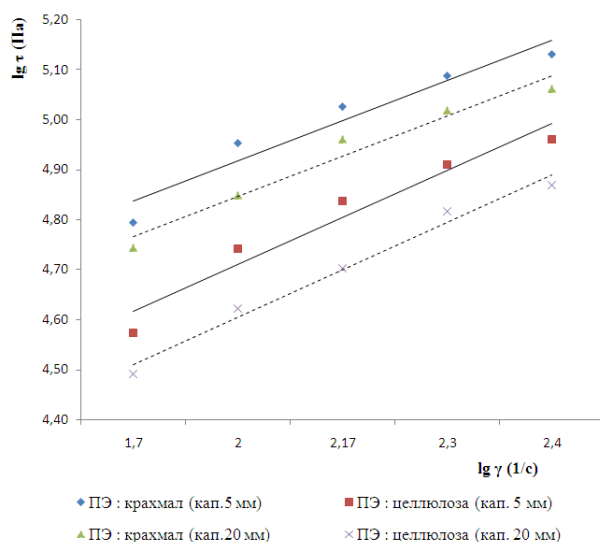


Рисунок 3. Кривые течения композиций при $t = 190^\circ\text{C}$ через капилляр длиной $l = 5$ мм (—) и $l = 20$ мм (---)

Кривые течения, представленные на рисунке 3, показывают, что с увеличением длины капилляра происходит снижение сдвиговых

напряжений в композиции «ПЭ: крахмал» в 1,11-1,28 раза, а в композиции «ПЭ: целлюлоза» в 1,21-1,37 раза.

Отмечено, что при продавливании через капилляры длиной 5 и 20 мм ПЭ, наполненного как крахмалом, так и целлюлозой, отмечаются близкие значения угла наклона кривых течения, что характеризует воспроизводимость реологических характеристик независимо от длины капилляра.

На рисунке 4 показаны кривые течения расплавов композиций при повышении температуры переработки (механотермическая деструкция).

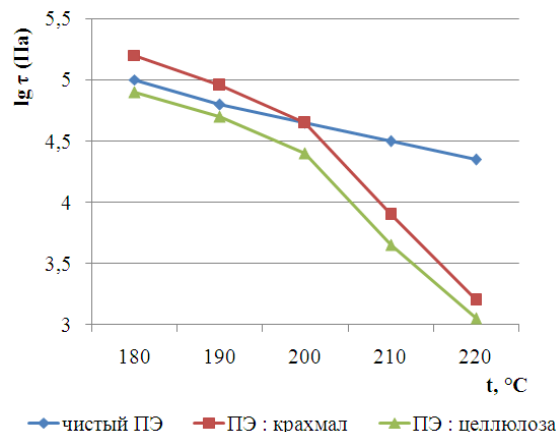


Рисунок 4. Зависимость напряжения сдвига от температуры переработки при реализации течения композиций через капилляр длиной 5 мм со скоростью 100 с^{-1}

Для полимерных композиций, содержащих как крахмал, так и целлюлозу, при достижении температуры переработки 200°C наблюдается излом кривых течения, а при достижении критической температуры 220°C наблюдается бурное газовыделение, сопровождающееся термодеструкцией композиций.

Для наполненного крахмалом или целлюлозой ПЭ рекомендуется не задавать температуру переработки свыше 190°C . Режим переработки полимеров и композиций должен находиться в допустимой температурно-временной области, причем рабочие интервалы температур Δt (разница между максимальной и минимальной температурой переработки) должны составлять не менее 20°C (учитывая возможные отклонения температурного режима перерабатывающего оборудования). Таким образом, интервал рабочих температур при переработке исследуемых композиций составляет $170-190^\circ\text{C}$.

Установлено, что ПЭ, наполненный крахмалом, более стабилен при многократном приложении нагрузки и действии температуры, чем композиции, содержащие целлюлозу. Снижение вязкости при 5-кратной переработке для композиций, содержащих и крахмал, и целлюлозу, отмечается в пределах 15 %, но при дальнейшем

повышении кратности переработки вязкость снижается более чем на 20 %, что уже не позволяет рекомендовать материал к применению.

Температуру повторной переработки композиций рекомендуется принимать 170 °C ($t_{\min}$) для исключения термодеструкционных процессов в компонентах композиций.

При исследовании развития на поверхности композиций микроскопических грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*) установлено, что образцы, содержащие целлюлозу, обладают повышенной способностью к иммобилизации. Так, при инокуляции спорами микроскопических грибов образцов композиций на основе ПЭ и целлюлозы, уже на 5 сутки от начала заражения фиксируются отдельные пятна сформировавшихся пучков конидиеносцев, а на 10 сутки происходит обрастание всей поверхности образца материала. При этом для образцов на основе ПЭ и крахмала, конидиеносцы отчетливо визуализируются лишь на 8 сутки, а полного обрастания в течение 14 суток не зафиксировано.

Очевидно, что развитию микроорганизмов на образцах полимерных композиций способ-

ствует наличие жировых и биогенных элементов, входящих в состав щелочной целлюлозы.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны рекомендации по получению полимерной композиции для биофильтра с улучшенными иммобилизационными свойствами на основе стрейч-ПЭ и полисахаридов; в частности, установлены температурные интервалы переработки в современном высокоскоростном оборудовании (170-190 °C), кратность переработки – не более 5 при соблюдении температурно-скоростного режима.

Применение отходов рафинации масел – щелочной целлюлозы, содержащей в своем составе жирные кислоты и воска, способствует режиму устойчивого течения расплава композиции без введения в композицию дополнительных смазок и пластификаторов; кроме того, содержащиеся в целлюлозе фосфолипиды будут способствовать лучшей иммобилизации микрофлоры на носителе, т.к. фосфор является биогенным элементом.

ЛИТЕРАТУРА

1 Родин В.Н., Афанасьева А.Ф., Ловцов А.Е. Биологическая очистка сточных вод в аэротенках с прикрепленной микрофлорой // Водоснабжение и санитарная технология. 1990. №5. С. 26-27.

2 Копытина С.В. Разработка технологии очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием иммобилизованных микроорганизмов-биодеструкторов: автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Москва, 2000.

3 Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Шуваева Г.П., Енютина М.В. и др. Оценка эффективности биодеструкции и экотоксичности модифицированных полимерных композиций // Актуальные биотехнологии. 2012. № 1. С. 35-39.

4 Кряжев Д.В., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 5-12.

5 Корчагин В.И., Студеникина Л.Н. Реологическое поведение высоконаполненного крахмалом полиэтилена // Фундаментальные исследования. 2012. № 4. С. 123-127.

6 Дементий В.А., Гладкая В.Ф., Садовничий Г.В., Сидорова Н.В. Малоотходная рафинация растительных масел // Пищевая промышленность. 1991. №2. С. 37-38.

REFERENCES

1 Rodin V.N., Afanas'eva A.F., Lovtsov A.E. Biological treatment of wastewater in the aeration tanks with attached microflora. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnologiya*. [Water and sanitation technology], 1990, no. 5, pp. 26-27. (In Russ.).

2 Kopytina S.V. *Razrabotka tekhnologii ochistki stochnykh vod ot neftyanykh zagryaznenii s ispol'zovaniem immobilizovannykh mikroorganizmov-biodesruktorov*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Development of technology for treatment of wastewater from oil spills using immobilized microorganisms biodestruction. Abst. diss. cand. tech. sci.]. Moscow, 2000. (In Russ.).

3 Studenikina L.N., Korchagin V.I., Shuvaeva G.P., Enyutina M.V. et al. Evaluation of the effectiveness of biodegradation and Ecotoxicity modified polymer compositions. *Aktual'naya biotekhnologiya*. [Current biotechnology], 2012, no. 1, pp. 35-39. (In Russ.).

4 Kryazhev D.V., Romanov V.V., Shirokov V.A. Recent advances in the chemistry and technology of derivatives of starch. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. [Chemistry of plant raw material], 2010, no. 1, pp. 5-12. (In Russ.).

5 Korchagin V.I., Studenikina L.N. Rheological behavior of highly filled starch polyethylene. *Fundamental'nye issledovaniya*. [Fundamental research], 2012, no. 4, pp. 123-127. (In Russ.).

6 Dementii V.A., Gladkaya V.F., Sadovnichii, G.V., Sidorova N.V. Low-waste refinement of vegetable oils. *Pishchevaya promyshlennost'*. [Food industry], 1991, no. 2, pp. 37-38. (In Russ.).