

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МИКРОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ИММОБИЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, М. В. Шелкунова, Ю. Н. Дочкина, А. В. Протасов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Поступила в редакцию 16.05.2018 г.

Аннотация. В работе исследованы композиции на основе полиэтилена и микроцеллюлозы («чистой» и отработанной), при содержании наполнителя 30 мас.%. Отработанная микроцеллюлоза – отход производства рафинированных и дезодорированных растительных масел, в ее состав входят такие ценные компоненты как жирные кислоты и воска, а объемы образования в Воронежской области превышают 2 тыс. тонн в год. Композиции получали методом компаудирования с использованием двухшнекового экструдера при температуре 170 °С. Исследована структура наполнителей и полученных композитных материалов, установлено, что полиэтилен, наполненный отработанной микроцеллюлозой, обладает менее развитой структурой, чем полиэтилен, наполненный «чистой» микроцеллюлозой (пористость 42 и 58 % соответственно, шероховатость поверхности 2.2 и 3.5 соответственно). Изучены основные технологические и эксплуатационные показатели материалов, в частности, показано, что отработанная микроцеллюлоза способствует реализации вязкого течения высоконаполненной полимерной композиции, при этом, сдвиговые напряжения полиэтилена, содержащего 30 мас.% отработанной микроцеллюлозы на 52 ÷ 54 % меньше, чем в полиэтилене, наполненном «чистой» микроцеллюлозой, и на 34 ÷ 40 % меньше, чем в полиэтилене без наполнителей, что говорит о значительном пластифицирующем эффекте отработанной микроцеллюлозы; композиты с отработанной микроцеллюлозой по сравнению с «чистой» обладают более высокой прочностью при разрыве (1.7 и 1.3 МПа соответственно), но имеют более низкие значения водопоглощения (16.5 % и 31.2 % за 24 часа соответственно), которые являются косвенным показателем эффективности иммобилизации биомассы в объеме материала. Иммобилизационная способность композитного материала на основе отработанной микроцеллюлозы несколько снижается по сравнению с композитом на основе «чистой» микроцеллюлозы и составляет 3.32 % и 5.54 % прироста биомассы за 10 суток (по сухому остатку) соответственно, что может быть связано со снижением пористости и водопоглощения материала. В целом, использование отработанной и «чистой» микроцеллюлозы может быть рекомендовано для получения материалов-носителей биомассы, например, загрузки биофильтра, так как полученный материал удовлетворяет всем предъявляемым к носителям микрофлоры требованиям, а использование в качестве наполнителя отработанной микроцеллюлозы будет способствовать улучшению экологической ситуации в регионе за счет утилизации отходов масложировых производств.

Ключевые слова: микроцеллюлоза, полиэтилен, композиты, загрузка биофильтра, адсорбционная иммобилизация

Развитие ресурсосберегающих технологий подразумевает максимальное использование возобновляемых и вторичных ресурсов, к которым относится и отработанная микроцеллюлоза производства рафинированных и дезодорированных растительных масел. В состав отработанной микроцеллюлозы входят такие ценные компоненты как жирные кислоты, воска и др. [1], а объемы образования превышают 2 тыс. тонн в год.

Утилизация отработанной микроцеллюлозы при получении полимерных композиций на основе полиолефинов представляется целесообразной, т.к. содержащиеся в ней жирные кислоты и воска будут выполнять функцию пластифицирующих компонентов [2], а полученные композиции приобретут способность к иммобилизации микрофлоры, что позволит использовать их в качестве материала-носителя для биотехнологических процессов, например, при биологической очистке сточных вод [3].

Модернизация систем локальной биологической очистки сточных вод подразумевает исполь-

© Студеникина Л. Н., Корчагин В. И., Шелкунова М. В., Дочкина Ю. Н., Протасов А. В., 2018

зование иммобилизованной на носителе микрофлоры [4-7]. В качестве загрузочных материалов биофильтров традиционно используются пластиковые изделия сложной геометрической формы (ерши, сетки, гофролисты и проч.), однако в последнее время все большее внимание уделяется исследованию пористых материалов-носителей биомассы [8, 9], как более эффективных на единицу объема биореактора. Также к основным приемам повышения иммобилизационной способности загрузок биофильтров относятся: нанесение на поверхность материала повышающих адгезию компонентов, введение гидрофильных наполнителей, повышение шероховатости поверхности и проч. В последнее время среди технологий получения материалов для биофильтрации появляются новые решения, направленные на повышение полезной емкости (иммобилизационной способности) при минимизации объема загрузки биореактора [10, 11]. В этой связи, получение композитной загрузки на основе полиолефинов и полисахаридов позволяет совместить большинство известных способов повышения иммобилизационной способности материала, а применение вторичного сырья способствует снижению себестоимости продукта.

Целью работы является оценка влияния состава и структуры модифицированного микроцеллюлозой (МЦ) полиэтилена (ПЭ) на прямые и косвенные показатели эффективности иммобилизации микрофлоры на поверхности и в объеме материала, а также исследование основных технологических и эксплуатационных свойств композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны композиции «ПЭ : МЦ («чистая» и отработанная)», в соотношении 70 : 30 мас.% соответственно, в качестве объекта сравнения использовали полиэтилен.

Композиции получали методом компаудирования с использованием двухшнекового экструдера при температуре 170 °С.

Структуру микроцеллюлозы оценивали с помощью цифрового микроскопа Levenhuk D870T. Реологические свойства материала исследовали на капиллярном реометре «Smart RHEO-1000» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D» в диапазоне скоростей сдвига 100 ÷ 300 с⁻¹ при температуре 180 °С с использованием капилляров длиной 5 и 30 мм. Прочностные показатели оценивали по ГОСТ 11262-80 с помощью разрыв-

ной машины РМ-50, водопоглощение - по ГОСТ 4650-2014, плотность - по ГОСТ 15139-69, пористость - по стандартной методике расчета через разницу массы образца в насыщенном водой и сухом состоянии, шероховатость поверхности - по отношению максимальной и минимальной толщины образца. Эффективность иммобилизации микрофлоры оценивали весовым методом по приросту биомассы в динамике (по сухому остатку), при этом использовали активный ил аэротенков ООО «Левобережные очистные сооружения» г.Воронежа, культивированный на синтетической сточной воде по ГОСТ 32509-2013, иммобилизацию проводили в лабораторном аэрируемом биореакторе в течении 10 суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроцеллюлоза «чистая» представляет собой волокна длиной 10 ÷ 30 мкм с диаметром 2 ÷ 5 мкм [12]. На рис. 1 представлены микрофотографии (увеличение x200) «чистой» и отработанной микроцеллюлозы, из которых видно, что отработанная микроцеллюлоза визуализируется как хлопья, образованные в результате налипания на волокна жиро- и воскоподобных веществ.

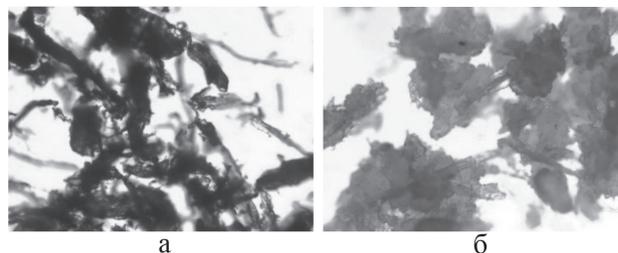


Рис. 1. Структура микроцеллюлозы «чистой» (а) и отработанной (б)

Специфические свойства целлюлозы, обусловленные высокоразвитой кристаллической структурой и большой удельной поверхностью, позволяют проводить ее целенаправленную модификацию и использовать в качестве наполнителя полимерных материалов [13]. При этом, микроцеллюлоза является хорошим адсорбентом, что позволяет использовать ее в процессах очистки сточных вод [14-16]. Однако, отработанная микроцеллюлоза, отличающаяся структурой и, как следствие, свойствами, требует дополнительного изучения.

На рис. 2 показаны фотографии полученных композитов «ПЭ : МЦ». Композиционный материал с «чистой» микроцеллюлозой имеет свет-

ло-коричневый оттенок и специфический запах целлюлозы, при этом обладает явно выраженной пористой структурой и шероховатой поверхностью. Композиционный материал с отработанной микроцеллюлозой имеет серо-коричневый оттенок, обладает запахом подсолнечного масла, имеет более гладкую поверхность и менее выраженную пористость.

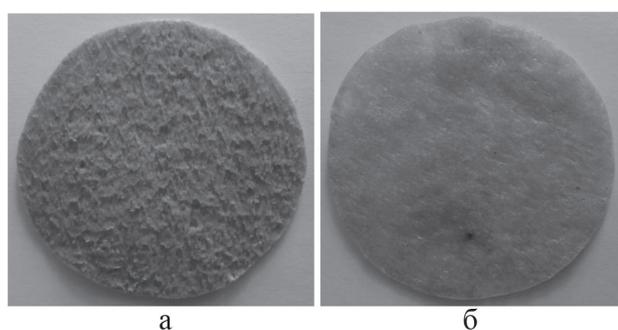


Рис. 2. Образцы композитного материала на основе полиэтилена, наполненного «чистой» (а) и отработанной (б) микроцеллюлозой

В таблице 1 представлены основные эксплуатационные показатели композитов. Сравнительная оценка полученных результатов позволяет сделать вывод, что содержание жирнокислотных компонентов и воскоподобных веществ в составе отработанной микроцеллюлозы способствует снижению пори-

стости на 25 ÷ 30 % и шероховатости поверхности на 35 ÷ 40 % по сравнению с образцами, содержащими «чистую» микроцеллюлозу, но при этом способствует повышению прочности при разрыве на 20 ÷ 25 % и относительного удлинения при разрыве на 30 ÷ 35 %. Можно предположить, что повышение физико-механических показателей происходит благодаря наличию жирных кислот, выполняющих роль агента сочетания разнополярных полимеров (полиэтилена и микроцеллюлозы), т.е. усиливающих межмолекулярные взаимодействия в гетерогенной системе. Следует отметить, что повышение прочности материалов на основе полисахаридов при модификации жирными кислотами отмечалось и ранее [17].

На рис.3 представлены технологические показатели композиций - кривые течения при температуре 180 °С через капилляры длиной 5 и 30 мм. Из рис. 3 видно, что введение в ПЭ отработанной микроцеллюлозы, в состав которой входят воска и жирные кислоты, способствует стабильной реализации вязкого течения при деформировании в капиллярах различной длины со скоростью сдвига $\lg \dot{\gamma} = 2.0 \div 2.5 \text{ (с}^{-1}\text{)}$, что сопоставимо со скоростями, развиваемыми в современном перерабатывающем оборудовании [18], при этом, сдвиговые напряжения полиэтилена, содержащего 30 мас.% отработанной микроцеллюлозы на 52 ÷ 54 % меньше, чем

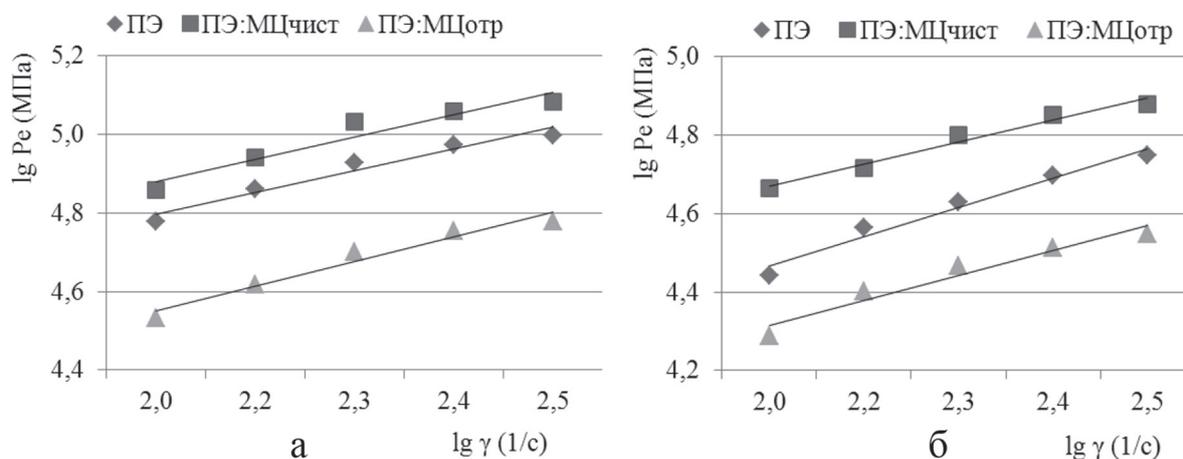


Рис. 3. Кривые течения композиций на основе полиэтилена и микроцеллюлозы при $t = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ через капилляр $l = 5 \text{ мм}$ (а) и $l = 30 \text{ мм}$ (б)

Таблица 1

Основные эксплуатационные показатели композитов на основе полиэтилена и микроцеллюлозы

Показатель	Средние значения по 5 опытным образцам		
	ПЭ : МЦчист, 70 : 30 мас.%	ПЭ : МЦотр, 70 : 30 мас.%	ПЭ
пористость, %	58	42	0
шероховатость поверхности	3.5	2.2	0.0
плотность, кг/м ³	430	580	870
прочность при разрыве, МПа	1.3	1.7	19.2
относительное удлинение при разрыве, %	15	23	550

в полиэтилене, наполненном «чистой» микроцеллюлозой, и на 34 ÷ 40 % меньше, чем в полиэтилене без наполнителей, что говорит о значительном пластифицирующем эффекте отработанной микроцеллюлозы. Полученные результаты согласуются с известными данными о влиянии жирных кислот на поведение полиолефинов при переработке [2].

Косвенными показателями эффективности иммобилизации микрофлоры на носителе могут быть: структура материала (наличие пор, шероховатость поверхности и проч.), смачиваемость, степень водопоглощения и некоторые другие. На рис. 4 показана динамика водопоглощения композитов «ПЭ : МЦ» за 24 часа вымачивания.

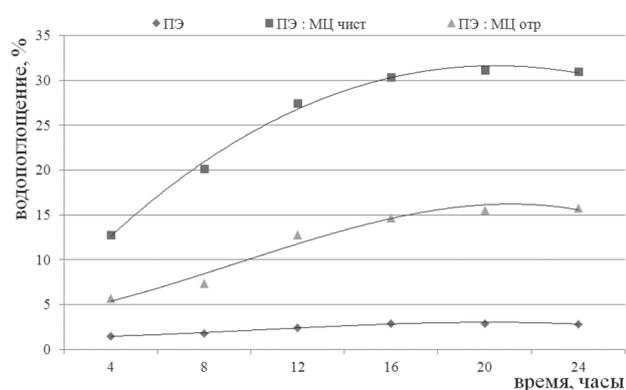


Рис. 4. Динамика водопоглощения композитного материала на основе полиэтилена и микроцеллюлозы

Следует отметить снижение водопоглощения материала, содержащего отработанную микроцеллюлозу, по сравнению с композициями с «чистой» микроцеллюлозой на 47 %, что, очевидно, связано с покрытием воскоподобными веществами гидрофильных групп микроцеллюлозы.

Оценка эффективности иммобилизации микроорганизмов на полимерных носителях может осуществляться различными способами [19, 20]. Одним из наиболее информативных показателей эффективности иммобилизации активного ила на носителе является динамика прироста биомассы по сухому остатку, что позволяет одновременно оценить способность материала к прикреплению и внедрению микроорганизмов. На рис. 5 представлена динамика иммобилизации активного ила на исследуемых материалах.

Максимальная иммобилизация активного ила наблюдалась на загрузке, содержащей 30 мас.% «чистой» микроцеллюлозы, что, видимо, связано с более пористой структурой материала, увеличением шероховатости поверхности и водопоглощения материала.

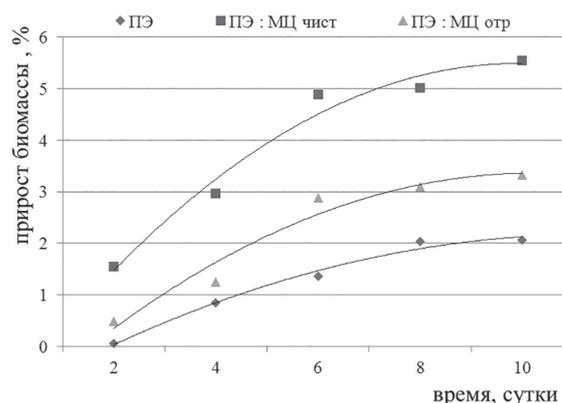


Рис. 5. Динамика прироста биомассы активного ила на полиэтилене, модифицированном микроцеллюлозой

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержащиеся в отработанной микроцеллюлозе жирные кислоты и воска способствуют снижению пористости, шероховатости поверхности и степени водопоглощения модифицированного микроцеллюлозой полиэтилена, что несколько снижает эффективность иммобилизации биомассы в объеме и на поверхности материала, но при этом, способствуют пластифицирующему эффекту при переработке в экструзионном оборудовании композиций «ПЭ : МЦ», в соотношении 70 : 30 масс.% соответственно, и повышению прочностных показателей по сравнению с полиэтиленом, модифицированным «чистой» микроцеллюлозой. В целом, модифицированный как «чистой», так и отработанной микроцеллюлозой полиэтилен может быть рекомендован к использованию в качестве загрузочного материала биофильтров (биореакторов), так как удовлетворяет всем предъявляемым требованиям. К достоинствам разработанных композиционных материалов также следует отнести возобновляемость и доступность микроцеллюлозы, улучшение экологической ситуации в регионе за счет утилизации отходов масложировых производств, снижение себестоимости материала при использовании вторичных ресурсов – отработанной микроцеллюлозы и вторичного полиэтилена.

Работа проводилась при поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках договора на проведение НИР по программе «УМНИК».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корчагин В.И., Студеникина Л.Н., Протасов А.В., Шелкунова М.В. // Вестник ВГУИТ. 2015. №1. С. 150-153.

2. Trdine J. Recent Advances in Plasticizers. Croatia, Rijeka, 2012, 224 p.
3. Корчагин В.И., Мельнова М.С., Студеникина Л.Н. // Экономика. Инновации. Управление качеством. 2015. № 3. С. 129.
4. Залетова Н.А., Воронов Ю.В. // Вестник МГСУ. 2012. №2. С. 109-111.
5. Thaiyalnayaki D., Sowmeyan R. // Environment Analytic Toxicol. 2012, p. 134.
6. Долженко Л.А. // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2016. №4. С. 150-157.
7. Grebenchikova I.A., Ruchai N.S., Markevich R.M., Grits N.V. // Biotechnology in Russia. 2002. № 4, pp. 55-63.
8. Spina F., Anastasi A., Prigione V., Tigrini V., Varese G.C. // Chemical Engineering Transactions. 2012, pp. 175-180.
9. Wastewater Treatment https://courses.edx.org/c4x/DelftX/CTB3365x/asset/Wastewater_Lecture_Note.pdf (дата обращения: 14.05.2018).
10. MutagBioChip™, Bidinger S., Dzedzig B., Geiger M, Rauch B. (Multi Umwelttechnologie AG, Aue) Режим доступа: http://esco.co.ua/journal/cities/2014_3/art102.pdf (дата обращения: 14.05.2018).
11. Пукемо М.М., Алексеев Е.В. // Перспективы науки. 2017. №7. С. 14-26.
12. Ратько А.И., Иванец А.И., Азаров С.М. // Неорганические материалы. 2008. Т.44. №7. С. 883-889.
13. Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Мовсумзаде Э.М., Сабитова Г.Ф., Шарипова А.Ю., Черезов М.Ю. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2016. №5. С. 140-151.
14. Filho E. C., Santos Jr., L. S, Silva M. M., Fonseca M. G., Santana S. A., Airoidi C. // Journal of Materials Research. 2013. Vol.16, pp. 79-87.
15. Musyoka S. M., Mittal H., Mishra S. B., Ngila J. C. // International Journal of Biological Macromolecules. 2014. Vol. 65, pp. 389-397.
16. Pangenі B., Paudyal H., Inoue K., Kawakita H., Ohto K., Alam S. // Cellulose. 2012. Vol. 19, pp. 381-391.
17. Raphaelides S.N., Dimitreli G., Exarhopoulos S., Kokonidis G., Tzani E. // Carbohydrate Polymers. 2011. T.83, pp. 727-736.
18. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Режим доступа: http://masters.donntu.org/2015/fimm/samozdra/library/rauwendaal__extrusion.pdf. (дата обращения: 14.05.2018).
19. Omarova E.O., Lobakova E.S., Dolnikova G.A. // Moscow University biological sciences bulletin. 2012. Vol.67, №1, pp. 24-30.
20. Lobakova E.S., Vasilieva S.G., Dolnikova G.A., Kascheeva P.B., Dedov A.G. // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 16. Biologiya. 2014, pp. 36-42.

Воронежский государственный университет инженерных технологий

**Студеникина Л. Н., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств*

Тел.: +7-951-852-55-92

E-mail: lubov-churkina@yandex.ru

Корчагин В. И., доктор технических наук, заведующий кафедрой промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств

Шелкунова М. В., аспирант кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств

Дочкина Ю. Н., аспирант кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств

Voronezh State University of Engineering Technologies

**Studenikina L. N., PhD, associate Professor, Department of industrial ecology, equipment chemical and petrochemical industries*

Ph.: +7-951-852-55-92

E-mail: lubov-churkina@yandex.ru

Korchagin V. I., PhD, DSci., Full Professor, head of the Department of industrial ecology, equipment of chemical and petrochemical industries

Shelkunova M. V., Post-graduate Student, Department of industrial ecology, equipment chemical and petrochemical industries

Dochkina J. N., Post-graduate Student, Department of industrial ecology, equipment chemical and petrochemical industries

Протасов А. В., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств

Protasov A. V., PhD, associate Professor of the Department of industrial ecology, equipment chemical and petrochemical industries

MODIFICATION OF POLYETHYLENE BY MICROCELLULOSE FOR INCREASE THE ABILITY TO IMMOBILIZE

L. N. Studenikina, V. I. Korchagin, M. V. Shelkunova, J. N. Dochkina, A. V. Protasov

Voronezh State University of Engineering Technologies

Abstract. The composition based on polyethylene and microcellulose ("clean" and waste), with a filler content of 30 wt.%. Waste micro-cellulose is a waste of refined and deodorized vegetable oils production, it includes such valuable components as fatty acids and wax, and the volume of formation in the Voronezh region exceeds 2 thousand tons per year. Compositions were obtained by the method of computer-aided design using a twin-screw extruder at a temperature of 170 °C. The structure of fillers and composite materials was studied, it was found that polyethylene filled with waste microcellulose has a less developed structure than polyethylene filled with "pure" microcellulose (porosity of 42 and 58%, respectively, surface roughness of 2.2 and 3.5, respectively). The basic technological and operational parameters of materials are studied, in particular, it is shown that the spent microcellulose promotes realization of a viscous flow of the high-filled polymeric composition, thus, shear stresses of the polyethylene containing 30 Mas.% of the waste microcellulose is 52 ÷ 54 % less than in polyethylene filled with "pure" microcellulose, and 34 ÷ 40% less than in polyethylene without fillers, which indicates a significant plasticizing effect of the waste microcellulose. Composites with spent microcellulose have higher tensile strength (1.7 and 1.3 MPa, respectively) compared to "pure", but lower water absorption values (16.5% and 31.2% in 24 hours, respectively), which are an indirect indicator of the efficiency of biomass immobilization in the material volume. The immobilization capacity of the composite material based on waste microcellulose is slightly reduced compared to the composite based on "pure" microcellulose and is 3.32% and 5.54% of biomass growth for 10 days (dry residue), respectively, which may be associated with a decrease in porosity and water absorption of the material. In General, the use of waste and "clean" microcellulose can be recommended for the production of materials-carriers of biomass, for example, a composite loading biofilter, as the material meets all the requirements for carriers of microflora, and the use of waste as a filler of microcellulose will contribute to the improvement of the environmental situation in the region through the disposal of waste oil and fat industries.

Keywords: microcellulose, polyethylene, composites, biofilter loading, adsorption immobilization

REFERENCES

1. Korchagin V. I. Studenikina, L. N., Protasov A.V., Shelkunova M. V. Vestnik VGUIT, 2015, No. 1, pp. 150-153.
2. Trdine J. Recent Advances in Plasticizers. Croatia, Rijeka, 2012, 224 p.
3. Korchagin V.I., Melnova M.S., Studenikina L.N. Economy. Innovations. Quality management, 2015, No. 3, p. 129.
4. Zaletova N.Ah. Voronov Yu.V. Vestnik MGSU, 2012, No. 2, pp. 109-111.
5. Thaiyalnayaki D., Sowmeyan R. Environment Analytical Toxicol, 2012, p. 134.
6. Dolzhenko L.A. Education and science in the modern world. Innovations, 2016, No. 4, pp. 150-157.
7. Grebenchikova I.A., Ruchai N.S., Markevich R.M., Grits N.V. Biotechnology in Russia, 2002, No. 4, pp. 55-63.
8. Spina F., Anastasi A., Prigione V., Tigini V., Varese G.C. Chemical Engineering Transactions, 2012, pp. 175-180.
9. Wastewater Treatment https://courses.edx.org/c4x/DelftX/CTB3365x/asset/Wastewater_Lecture_Note.pdf (date accessed: 14.05.2018).
10. MutagBioChip™, Bidinger S., Dzedzig B., Geiger M, Rauch B. (Multi Umwelttechnologie AG, Aue) access Mode: http://esco.co.ua/journal/cities/2014_3/art102.pdf (date of circulation: 14.05.2018).

11. Pukemo M.M., Alekseev E.V. Prospects of science, 2017, №7, pp. 14-26.
12. Rat'ko A.I., Ivanets A.I., Azarov S.M. Inorganic materials, 2008, Vol. 44, No. 7, pp. 883-889.
13. Karimov E.Kh., Karimov O.Kh., Daminov R.R., Movsumzade E.M., Sabitova G.F., Sharipova A.Yu., Through M.Y. Electronic scientific journal. Oil and gas business, 2016, No. 5, pp. 140-151.
14. Filho E. C., Santos Jr., L. S., Silva M. M., Fonseca M. G., Santana S. A., Airoidi C. Journal of Materials Research, 2013, Vol. 16, pp. 79-87.
15. Musyoka S. M., Mittal H., Mishra S. B., Ngila J. C. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, Vol. 65, pp. 389–397.
16. Pageni B., Paudyal H., Inoue K., Kawakita H., Ohto K., Alam S. Cellulose, 2012, Vol. 19, pp. 381–391.
17. Raphaelides S.N., Dimitreli G., Exarhopoulos S., Kokonidis G., Tzani E. Carbohydrate Polymers, 2011, Vol. 83, pp. 727-736.
18. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Access mode: http://masters.donntu.org/2015/fimm/samozdra/library/rauwendaal__extrusion.pdf. (date accessed: 14.05.2018).
19. Omarova E.O., Lobakova E.S., Dolnikova G.A. Moscow University biological sciences bulletin, 2012, Vol.67, No. 1, pp. 24-30.
20. Lobakova E.S., Vasilieva S.G., Dolnikova G.A., Kascheeva P.B., Dedov A.G. Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 16. Biologiya, 2014, pp. 36-42.