БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Экология

УДК 661.183.2; 66.081.32

DOI: 10.17277/voprosy.2021.02.pp.007-015

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

И. С. Глушанкова, М. М. Комбарова, А. С. Атанова

ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

Рецензент д-р техн. наук, профессор Н. С. Попов

Ключевые слова: бактерицидные свойства; катализаторы; каталитический пиролиз; отходы древесностружечных плит; углеродные сорбенты.

Аннотация: Представлены результаты исследований по утилизации многотоннажных композиционных полимерных отходов – древесностружечных плит, методом каталитического низкотемпературного пиролиза с получением углеродных материалов. В качестве катализаторов использовали соли меди и никеля. Исследовано влияние температуры, массового соотношения «отход: ионы металлов» на выход и свойства карбонизата. Установлено, что при проведении пиролиза при температуре 600 °C в течение 30 мин в присутствии катализаторов формируются углеродные материалы, обладающие развитой пористой структурой и высокой сорбционной активностью по красителю метиленовому синему и йоду. Показано, что металлы, катализирующие процессы пиролиза, встраиваются в структуру формирующегося сорбента.

Проведенные исследования по обработке речной биологически активной воды показали высокую бактерицидную способность полученных образцов сорбентов. Разработанный способ каталитического пиролиза отходов позволил получить бактерицидные углеродные сорбенты, которые могут быть использованы для глубокой доочистки и обеззараживания биологически очишенных сточных вод.

Глушанкова Ирина Самуиловна – доктор технических наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды»; Комбарова Мария Михайловна – ведущий инженер, ученый секретарь кафедры «Охрана окружающей среды»; Атанова Анна Сергеевна – аспирант кафедры «Охрана окружающей среды», e-mail: atanovaas@yandex.ru, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия.

7

Полимерные композиционные материалы — древесностружечные плиты ($\mathbf{ДCT\Pi}$) — обладают комплексом уникальных свойств (высокой прочностью, твердостью, легкостью обработки), благодаря чему материалы находят широкое применение в различных областях техники, строительной отрасли, мебельной промышленности и др.

За период 2019–2020 гг. произведено более 10 млн м³ плит из древесины, опилок и прочего древесного сырья [1].

Изделия на основе ДСтП изготавливают методом компрессионного прессования при нагревании древесных опилок совместно со связующим компонентом. К наиболее распространенным связующим относятся карбамидоформальдегидные и фенолформальдегидные смолы, которые при остывании затвердевают, благодаря чему материалы приобретают специфические физико-химические и эксплуатационные свойства: высокую прочность, влагонепроницаемость, устойчивость к истиранию и агрессивным средам. Постепенное увеличение областей применения материалов на основе ДСтП и расширяющийся спектр изделий неизбежно приводят к росту формирования отходов.

В настоящее время в России наиболее распространенным способом утилизации полимерных отходов на основе ДСтП остается размещение их на полигонах твердых коммунальных отходов (**TKO**), где протекают длительные процессы биохимического, химического и фотолитического разложений отходов, сопровождающиеся эмиссиями формальдегида, фенола, ацетона и прочих опасных веществ в объекты окружающей среды [2].

Актуальным направлением комплексной переработки многотоннажных отходов ДСтП являются термические методы утилизации (сжигание или пиролиз). Сжигание отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, сопровождается образованием токсичных продуктов неполного окисления древесины и связующих веществ (фенолов, формальдегидов, диоксинов, метилового спирта, ацетона и пр.)

Более экологичным и энергоэффективным методом переработки отходов ДСтП является низкотемпературный пиролиз без доступа воздуха и других газов. Процесс сопровождается термодеструкцией отходов с образованием пиролизных газов и твердого углеродистого остатка — карбонизата. Часть пиролизных газов при охлаждении способна конденсироваться с образованием топливной фазы. Неконденсируемые пиролизные газы содержат метан, водород, СО, обладают достаточно высокой теплотворной способностью и могут быть использованы для обогрева печи пиролиза [3].

Твердый углеродистый остаток может обладать, в зависимости от условий проведения пиролиза перерабатываемого отхода, адсорбционными свойствами или служить сырьем для получения активированных углей.

Известно, что одним из способов управления процессом пиролиза твердых и жидких углеводородов является введение в систему катализаторов, действие которых позволяет понизить температуру пиролиза, изменить качественный и количественный состав продуктов и, соответственно, выход пиролизных газов, придать карбонизату специфические свойства [4].

В качестве катализаторов процесса пиролиза полимеров известны эффективные технологии с применением каталитических добавок на основе переходных металлов подгруппы железа, импрегнированных в матрицу носителя [5].

Например, авторами работы [6] исследовано влияние соединений переходных металлов на процесс пиролиза длиннопламенных каменных углей. Катализирующими добавками являлись оксид железа, соли железа и кобальта. Сырье с катализаторами перемешивали (2 масс.%) и обрабатывали спиртовыми растворами солей, сушили при температуре 105 °C и карбонизировали при температуре 600 °C. Проведенные исследования показали, что образцы карбонизатов имеют микропористую структуру.

В практике очистки сточных вод, особенно при глубокой доочистке биологически очищенных сточных вод, существует проблема биосорбции, в результате чего на поверхности фильтрующих материалов формируется биопленка, что сопровождается увеличением сопротивления фильтрующего слоя, снижением производительности фильтров. В этой связи в последнее время усилился интерес к получению фильтрующих материалов, обладающих бактерицидными свойствами.

Известны способы получения сорбентов с бактерицидными свойствами, в которых в качестве реагентов, ингибирующих активность и жизнеспособность бактерий, используют неорганические соединения и композиции на их основе (серы, йода, серебро-, медь-, цинк- или никельсодержащих соединений), встроенных в матрицу сорбента.

При этом сорбенты, например, активные угли, импрегнируют растворами, содержащими бактерициды (ионы серебра, йода и др.) [7, 8].

Авторами работы [8] разработан способ получения фильтрующего устройства, где в качестве сорбционного материала предложено использовать фильтрующий материал, предварительно пропитанный водно-органическим раствором серебра в течение 20...120 ч при температуре 20 °C. Технология получения бактерицидного сорбента предусматривает контроль оптической плотности раствора, изменяющейся при поглощении катионов серебра из раствора углеродным сорбентом через каждые 2 ч, что значительно усложняет технологию и увеличивает время изготовления фильтрующего материала.

В настоящей работе представлены результаты исследований получения углеродных сорбентов из отходов ДСтП методом низкотемпературного каталитического пиролиза в присутствии солей меди или никеля, а также их пористой структуры, сорбционных и бактерицидных свойств.

На первом этапе выполнения работ получены опытные партии углеродных сорбентов из отработанных листов ДСтП, содержащие связующий компонент — фенолформальдегидные смолы. Отходы ДСтП измельчали до размера частиц не более 5 см 3 , затем импрегнировали концентрированными растворами реагентов. Содержание катализатора составляло 2 масс.% от массы сырья с последующей выдержкой в растворах около 12 ч. Каталитический пиролиз проводили при температуре 600 °С, со скоростью подъема температуры 10...12 град/мин. Параллельно для сравнения исследовали сорбционные и структурные свойства сорбента без катализатора Π -ДСт $\Pi_{\text{kat-0}}$ при аналогичных условиях, а также образцы сорбентов, полученных в присутствии ионов меди (I) Π -ДСт Π_{Cu} и никеля (II) Π -ДСт Π_{Ni} .

Сорбционные характеристики полученных углеродных сорбентов определяли по стандартным методикам, позволяющим оценить сорбционную активность по красителю метиленовому синему (МС) в соответствии с [9], адсорбционной активности в отношении раствора йода согласно [10]. Показатели пористой структуры исследуемых образцов определяли на основе анализа изотерм адсорбции азота при температуре 77 К (–196 °С) на анализаторе сорбции газов NOVA 1200е. Содержание металлов первых порций элюата после промывки углеродных сорбентов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Основные результаты исследований, характеризующие сорбционные свойства и параметры пористой структуры исследуемых образцов углеродных сорбентов, представлены в табл. 1.

Полученные образцы сорбентов обладают высокой осветляющей способностью по красителю МС, что позволяет полагать о возможности их использования для очистки сточных вод от различных красителей, олигомеров, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ. Образцы сорбентов характеризуются достаточно высокой сорбционной активностью по йоду, размер молекул которого составляет 0,54 нм, что свидетельствует о развитии микропористой структуры и способности образцов к сорбции низкомолекулярных органических соединений, например, толуола, бензола, фенола и др.

Исследование параметров пористой структуры углеродных сорбентов показало, что присутствие катализаторов приводит к формированию микропористой структуры карбонизатов, уменьшается доля мезопор в объеме

Таблица 1 Характеристика углеродных сорбентов, полученных при пиролизе отходов ДСтП

Показатель	П-ДСтП _{каt-0}	П-ДСтПСи	П-ДСтП _{Ni}
Содержание катализатора	_	2	2
Выход сорбента, %	18,3	22,1	25,6
Объем, см ³ /г:			
микропор $V_{\text{ми}}\left(\text{ДР} \right)$	0,1607	0,201	0,2351
мезопор $V_{\rm Me}$	0,0213	0,0224	0,0201
Характеристическая энергия			
адсорбции, кДж/моль	20,850	22,951	22,019
Средний радиус пор, нм	0,66	0,90	0,92
Площадь поверхности, M^2/Γ :			
микропор	452,10	564,27	492,70
микропор $S_{\mathrm{БЭТ}}$	399,50	502,9	437,70
Адсорбционная активность:			
по йоду, мг/г	443 ± 13	503 ± 30	519 ± 16
МС, мг/г	227 ± 13	260 ± 13	245 ± 17
NaOH, мг-экв/г	$1,7 \pm 0,17$	$2,6 \pm 0,26$	$2,5 \pm 0,25$
HCl, мг-экв/г	$1,3 \pm 0,31$	$2,2 \pm 0,42$	$3,7 \pm 0,37$

 Π р и м е ч а н и е . ДР – объем, найденный по формуле Дубинина–Радушкевича; $S_{\rm EST}$ – площадь, полученная методом Брунауэра–Эммета–Теллера

сорбента. Природа катализатора не оказывает значительного влияния на параметры пористой структуры, но в присутствии ионов никеля образуются микропоры большего размера, что влияет на повышение осветляющей способности сорбента.

Методом рентгенофазового анализа на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N получены снимки поверхности исследуемых образцов Π -ДСт Π_{Cu} , Π -ДСт Π_{Ni} , на которых показано распределение каталитических добавок в структуре сорбентов (рис. 1).

Предполагалось, что присутствие соединений меди или никеля в структуре сорбента будет придавать им бактерицидные свойства.

Для оценки бактерицидной активности сорбентов проведены экспериментальные исследования по очистке речной воды. Пробы речной воды обрабатывали сорбентами в статическом режиме в течение трех недель. Контролировали процесс по результатам микроскопического анализа воды, проводимого на световом микроскопе Carl Zeiss со встроенной видеокамерой. Результаты микроскопических исследований проб исходной воды, отобранных на 21 день эксперимента, представлены на рис. 2.

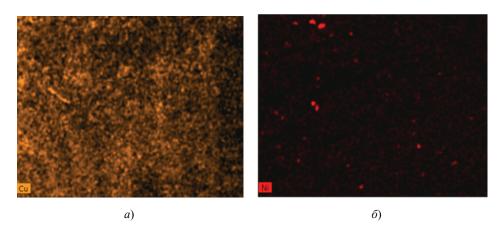


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки распределения ионов металлов в структуре сорбентов (×1000) $a-\Pi\text{-}Д\mathrm{C}\tau\Pi_{\mathrm{Cu}}; \ \sigma-\Pi\text{-}Д\mathrm{C}\tau\Pi_{\mathrm{Ni}}$

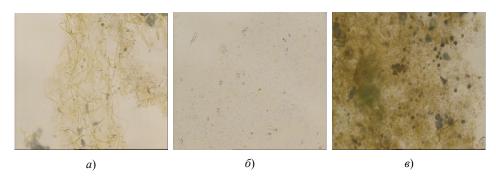


Рис. 2. Фотоснимки с видеокамеры микроскопа контрольного образца речной воды без углеродного сорбента (увеличение 15×40): a – актиномицеты развитые; δ – общая микробная картина;

a – актиномицеты развитые, b – оощая микрооная картина, b – скопления водорослей и бактерий различных таксонов

В пробах обнаружены актиномицеты развитые (рис. 2, a), свободные бактерии, бактериальные скопления в виде сравнительно крупных оформленных хлопьев (рис. 2, δ), а также инфузории рода *Colpidium* в большом количестве, скопления водорослей различных таксонов (рис. 2, ϵ), жгутиконосцы окрашенные и неокрашенные, бактерии: кокки, спириллы и вибрионы.

В речной воде, обработанной сорбентом Π -ДСт Π_{kat-0} , обнаружены единичные скопления бактерий, инфузории сувойки рода Vorticella), зеленые водоросли семейства Chlorellaceae, актиномицеты, разные подвижные инфузории седиментаторы, то есть в присутствии сорбента активно развивается микрофлора.

В воде, обработанной сорбентом Π -ДСт Π_{Cu} (рис. 3, δ), общая микробная картина показала малое количество свободных бактерий и их хлопьев, присутствовали бифидобактерии, серные бактерии, наблюдались немногочисленные протококковые зеленые водоросли, в том числе рода *Scenedesmus*.

В речной воде, обработанной сорбентом Π -ДСт Π_{Ni} (рис. 3, ϵ), свободные бактерии встречались единично, бактериальных хлопьев или их иных скоплений не обнаруживалось, актиномицеты в виде рыхлых мелких конгломератов наблюдались редко, протококковые водоросли рода *Scenedesmus* встречались единично, были немногочисленные инфузории сувойки *Vorticella convallaria*.

Проведенные исследования показали, что образцы сорбентов, полученные методом каталитического пиролиза в присутствии ионов металлов меди (I) и никеля (II), обладают высокой бактерицидной активностью в равной степени.

Известно, что на развитой поверхности углеродных сорбентов при очистке поверхностных или сточных вод протекают процессы биосорбции, что приводит к формированию биопленки, происходит снижение фильтроцикла и повышение сопротивления в слое сорбента.

Проведенные микроскопические исследования образцов сорбентов, используемых для очистки речной воды, показали, что на образцах Π -ДСт Π_{Cu} , Π -ДСт Π_{Ni} практически не протекают процессы биосорбции. Фрагменты поверхности сорбентов, полученные на стереомикроскопе Olympus SZX10 при увеличении ×10, представлены на рис. 4.

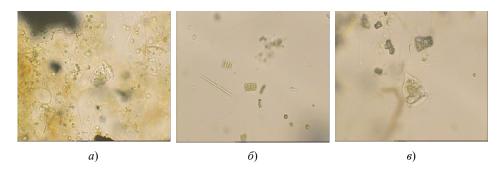


Рис. 3. Фотоснимки с видеокамеры микроскопа речной воды после контакта с углеродными сорбентами (увеличение 15×40): $a-\Pi$ -ДСт $\Pi_{\text{kat-0}}$; $\delta-\Pi$ -ДСт Π_{Cu} ; $\epsilon-\Pi$ -ДСт Π_{Ni}

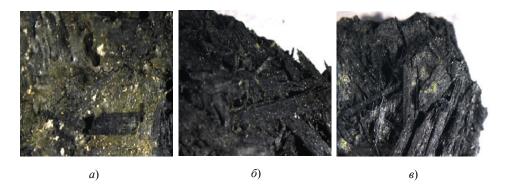


Рис. 4. Фотоснимки с видеокамеры стереомикроскопа поверхности углеродных сорбентов после контакта с речной водой (×10): $a-\Pi\text{-}Д\mathrm{C}\tau\Pi_{\mathrm{kat-0}}; \delta-\Pi\text{-}Д\mathrm{C}\tau\Pi_{\mathrm{Cu}}; \varepsilon-\Pi\text{-}Д\mathrm{C}\tau\Pi_{\mathrm{Ni}}$

Анализ результатов показал, что образцы углеродных сорбентов, полученные методом каталитического пиролиза отходов Π -ДСт Π_{Cu} , Π -ДСт Π_{Ni} , могут быть использованы для глубокой очистки биологически очищенных сточных вод.

Установлено, что термокаталитический способ утилизации отходов ДСтП позволяет получать углеродные сорбенты, содержащие медь или никель и обладающие развитой пористой структурой, а также бактерицидными свойствами, сохраняющимися в течение длительного времени.

Проведенный микроскопический анализ речной воды после контакта с углеродными сорбентами в течение длительного времени выявил ингибирующее влияние каталитических добавок ионов металлов меди (I) и никеля (II) в отношении микробной картины по основным группам микроорганизмов (бактерий, актиномицетов, грибов, простейших). Сорбенты Π -ДСт Π_{Cu} и Π -ДСт Π_{Ni} могут быть рекомендованы для глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод или для обеззараживания хозяйственно-бытовых сточных вод.

Список литературы

- 1. Леонович, А. А. Технология древесных плит : учеб. пособие / А. А. Леонович. СПб. : Лань, 2019.-180 с.
- 2. Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов : учеб. пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов и [др.] ; под ред. В. К. Крыжановского. СПб. : Профессия, 2008. 544 с.
- 3. Сазанов, Ю. Н. Карбонизация полимеров / Ю. Н. Сазанов, А. В. Грибанов. СПб. : Научные основы и технологии, 2013. 296 с.
- 4. Каталитический пиролиз полимерных смесей / В. Г. Систер, Ю. В. Луговой, Ю. Ю. Косивцов [и др.] // Журнал физической химии. -2011. Т. 85, № 6. С. 1192-1194.
- 5. Ratnasari, D. K. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics using Staged Catalysis for Production of Gasoline Range Hydrocarbon Oils / D. K. Ratnasari, M. A. Nahil, P. T. Williams // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 124. P. 631 637. doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.027.

- 6. Ступин, А. Б. Влияние соединений переходных металлов на процесс получения активированного угля / А. Б. Ступин, К. И. Манько // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. 2008. № 2. С. 299 301.
- 7. Пат. 2221641 Российская Федерация, МПК В01Ј 20/26, В01Ј 20/20, С02F 1/50. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды / А. В. Пименов, А. Г. Митилинеос ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Аквафор». № 2002109152/15 ; заявл. 08.04.2002 ; опубл. 20.01.2004, Бюл. № 2.
- 8. Пат. 2135262 Российская Федерация, МПК В01D 39/08. Способ модифицирования фильтровального элемента / А. А. Ревина, Е. Б. Хайлова, А. М. Шубина, В. А. Максимов, Л. Г. Васильченко, Ю. В. Наумов. № 98114952/25 ; заявл. 30.07.1998; опубл. 27.08.1999. 10 с.
- 9. ГОСТ 4453—74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Взамен ГОСТ 4453—48 ; введ. 1976-01-01. М. : Изд-во стандартов, 1976.-21 с.
- $10.\ \Gamma OCT\ 6217-74.\$ Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Взамен $\Gamma OCT\ 6217-52$; введ. $1976-01-01.\$ М. : Изд-во стандартов, $1974.\$ 7 с.

References

- 1. Leonovich A.A. *Tekhnologiya drevesnykh plit: uchebnoye posobiye* [Technology of wood boards: a tutorial], St. Petersburg: Lan', 2019, 180 p. (In Russ.)
- 2. Nikolayev A.F., Kryzhanovskiy V.K. [Ed.], Burlov V.V. [et al.] *Tekhnologiya polimernykh materialov: uchebnoye posobiye* [Technology of polymer materials: a tutorial], St. Petersburg: Professiya, 2008, 544 p. (In Russ.)
- 3. Sazanov Yu.N., Gribanov A.V. *Karbonizatsiya polimerov* [Carbonization of polymers], St. Petersburg: Nauchnyye osnovy i tekhnologii, 2013, 296 p. (In Russ.)
- 4. Sister V.G., Lugovoy Yu.V., Kosivtsov Yu.Yu., Sul'man E.M., Ivannikova Ye.M. [Catalytic pyrolysis of polymer mixtures], *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2011, vol. 85, no. 6, pp. 1192-1194. (In Russ., abstract in Eng.)
- 5. Ratnasari D.K., Nahil M.A., Williams P.T. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics Using Staged Catalysis for Production of Gasoline Range Hydrocarbon Oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, vol. 124, pp. 631-637, doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.027.
- 6. Stupin A.B., Man'ko K.I. [Influence of compounds of transition metals on the process of obtaining activated carbon], *Visnik Donets'kogo universitetu. Seriya A: Prirodnichi nauki* [Bulletin of Donetsk University. Series A: Natural Sciences], 2008, no. 2, pp. 299-301. (In Russ.)
- 7. Pimenov A.V., Mitilineos A.G. *Bakteritsidnaya dobavka dlya sorbenta i sorbent dlya ochistki vody* [Bactericidal additive for sorbent and sorbent for water purification], Russian Federation, 2004, Pat. 2221641. (In Russ.)
- 8. Revina A.A., Khaylova Ye.B., Shubina A.M., Maksimov V.A., Vasil'chenko L.G., Naumov Yu.V. *Sposob modifitsirovaniya fil'troval'nogo elementa* [Method of modifying the filter element], Russian Federation, 1999, Pat. 2135262. (In Russ.)
- 9. GOST 4453–74. Ugol' aktivnyy osvetlyayushchiy drevesnyy poroshkoobraznyy. Tekhnicheskiye usloviya [GOST 4453-74. Powdered active lightening charcoal. Technical conditions], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1976, 21 p. (In Russ.)
- 10. GOST 6217–74. Ugol' aktivnyy drevesnyy droblenyy. Tekhnicheskiye usloviya [GOST 6217-74. Crushed active charcoal. Technical conditions], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1974, 7 p. (In Russ.)

Preparing Carbon Bactericide Sorbents from Waste Wood Boards

I. S. Glushankova, M. M. Kombarova, A. S. Atanova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Keywords: bactericidal properties; catalysts; catalytic pyrolysis; chipboard waste; carbon sorbents.

Abstract: The paper presents the results of research on the disposal of large-tonnage composite polymer waste - wood-particle boards by the method of catalytic low-temperature pyrolysis for preparation of carbon materials. Salts and nickel were used as catalysts. The influence of temperature, mass ratio "waste: metal ions" on the yield and properties of carbonizate was investigated. It was found that when pyrolysis is carried out at a temperature of 600 °C for 30 min in the presence of catalysts, carbon materials are formed with a developed porous structure and high sorption activity with respect to the methylene blue dye and iodine. It is shown that the metals catalyzing pyrolysis are incorporated into the processes of the forming sorbent.

The studies carried out on the treatment of biologically active river water showed a high bactericidal ability of the obtained samples of sorbents. The developed method of catalytic pyrolysis of waste made it possible to obtain bactericidal carbon sorbents that can be used for deep additional purification and disinfection of biologically treated wastewater.

© И. С. Глушанкова, М. М. Комбарова, А. С. Атанова, 2021