



Study on the impact of sodium chloride solutions (NaCl) for the selected waste from the group of polyolefins

Magdalena BOGACKA¹, Monika CZOP¹, Klaudia SADOWSKA¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Bogacka.Magdalena@gmail.com, Monika.Czop@polsl.pl

Abstract

The article presents the results of research on the effect of salt solutions on the mixture of waste PE and PP recycled. The research aimed to test different concentrations of the active substance, which can occur degradation of the structure of the plastic. The consequence of degradation will change the mass of waste. Wastes were immersed in salt solutions of different concentrations and output exposed to UV radiation. The results are presented in graphical form.

Keywords: polymers, degradation, chemical substances.

Streszczenie

Badanie wpływu roztworów chlorku sodu (NaCl) na wybrane odpady z grupy poliolefin

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu roztworów soli na mieszaninę odpadów z PE i PP pochodzących z recyklingu. Badania miały na celu sprawdzenie różnych stężeń substancji czynnej, w której może zajść degradacja struktury tworzywa sztucznego. Następstwem degradacji będzie zmiana masy odpadu. Odpady zanurzone były w roztworach soli o różnym stężeniu wyjściowym i wystawione na działanie promieniowania UV. Wyniki badań zaprezentowano w postaci graficznej.

Słowa kluczowe: polimery, degradacja, substancje chemiczne.

1. Wstęp

Tworzywa sztuczne z grupy poliolefin są podstawowym materiałem wszelkiego rodzaju opakowań do żywności, chemii gospodarczej, przemysłowych i innych powszechnie znanych, używanych przez wszystkich pojemników. Przemysł świetnie radzi sobie z ich wytwarzaniem, przeróbką i dopasowaniem do odpowiednich warunków tworzyw. Wiele z nich posiada przeróżne dodatki, które zwiększają ich sztywność, plastyczność i inne fizyczne cechy materiałowe [1,2,3]. Jednak problem pojawia się wtedy, gdy opakowanie jest już zużyte i trafia do kontenera na odpady, najczęściej komunalne, bo nie znajduje segregacji „u źródła” a później nie są odzyskane na sortowni, w efekcie trafią na składowisko odpadów, gdzie zalegają przez kilkadziesiąt lat. Jest to olbrzymi problem, ponieważ producenci wytwarzają coraz więcej „plastików”, w większości zbędnych, a odpady zasypują nasze otoczenie [1-5]. Zadając pytanie „co z tym zrobić?” oczekuje się pomysłu zagospodarowania tego typu odpadu, lub w skuteczny sposób zmniejszenia jego masy. Tworzywa sztuczne inaczej znane jako polimery syntetyczne, odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi. Są bardzo wytrzymałe i trwałe, mogą być lekkie i przybierać różne kształty, nie przepuszczają wody i są odporne na warunki atmosferyczne. Ich charakter hydrofobowy powoduje, że są niedostępne dla hydrofilowych enzymów. Wykazują odporność na biodegradację. Długotrwałe użytkowanie materiałów wykonanych z tworzyw polimerowych powoduje jednak utratę ich pewnych własności fizykochemicznych [3-7]. Pod wpływem ciepła, wody, substancji chemicznych, naprężeń i promieniowania słonecznego zachodzą nieodwracalne zmiany w strukturze polimeru, w wyniku czego może zmienić się skład chemiczny lub zmniejszyć ciężar cząsteczkowy.

Wykorzystując te zależności i intensyfikując ten proces szuka się właśnie rozwiązań degradacji tworzyw, które zmniejszą ich masę i będą rozwiązaniem problemu jakim jest nagromadzenie odpadów grupy odpadów poliolefin [6-12].

2. Metodyka badań

Celem badań jest sprawdzenie roztworu chlorku sodu o różnych stężeniach w wodzie destylowanej, na reakcję z analizowanymi próbkami odpadów poliolefin. Substancja czynna, która skutecznie naruszy strukturę tworzywa zmniejszając przy tym jego masę i jednocześnie nie będzie oddziaływać szkodliwie na środowisko a dodatkowo ułatwi obróbkę materiału i dalsze jego wykorzystanie, może być kluczowa dla rozważań o sposobie zagospodarowania tego typu odpadów.

Wcześniej rozdrobnione mechanicznie odpady poddano obserwacji zanurzając je w różnych stężeniach roztworów chlorku sodu. Każdą próbkę odpadów (po ok. 5 g) zważono z dokładnością do 0,0001g. W odstępach 7 dni wyciągano próbki, suszono, przemywano wodą destylowaną i ważono, zgodnie z normą [13], zapisywano zmianę masy. Notowano zmiany masy i obserwacje reakcji jakie zaszły widoczne gołym okiem. Temperatura otoczenia w czasie trwania eksperymentu wynosiła $21^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$. Badane próby były wystawione na bezpośrednie promieniowanie UV.

Zmiany masy badanych odpadów obliczono ze wzoru (2.1)[13]:

$$C_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2.1)$$

gdzie:

m_1 -masa początkowa próbki, [g],

m_2 -masa próbki po czasie, [g].

3. Charakterystyka badanych odpadów

Do badań została wykorzystana mieszanina odpadów z grupy poliolefin. W skład mieszaniny wchodziły odpady z polietylenu (np. folie, rury) i polipropylenu (np. butelki, torby). Mieszanina odpadów z grupy poliolefin miała formę granulatu (Rys. 3.1.).



Rys.3.1. Mieszanina odpadów z tworzyw sztucznych zastosowana w badaniach.

Odpady użyte do badań zostały udostępnione przez firmę EKOPARTNER – SILESIA SP. z o.o. Firma zajmuje się pozyskiwaniem odpadów z tworzyw sztucznych, a następnie ich przetwarzaniem w taki sposób, aby w efekcie końcowym uzyskać produkt w postaci przemiału, który stanowi surowiec wyjściowy dla firm zajmujących się wytwarzaniem produktów z tworzyw sztucznych [1,9].

Do głównych źródeł pozyskiwania odpadów z tworzyw sztucznych przez spółkę należą [1,9]:

- odpady pochodzące z sortowni odpadów komunalnych,
- odpady ze zbiórki selektywnej,
- odpady poprodukcyjne.

Badane odpady zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku w sprawie Katalogu odpadów (Dz. U. z dnia 8 października 2001 r.) można zaklasyfikować do poszczególnych grup (Tabela 3.1)[14].

Tabela 3.1. Klasyfikacja badanych odpadów zgodnie z katalogiem odpadów (Dz. U. z dnia 8 października 2001 r.)[14].

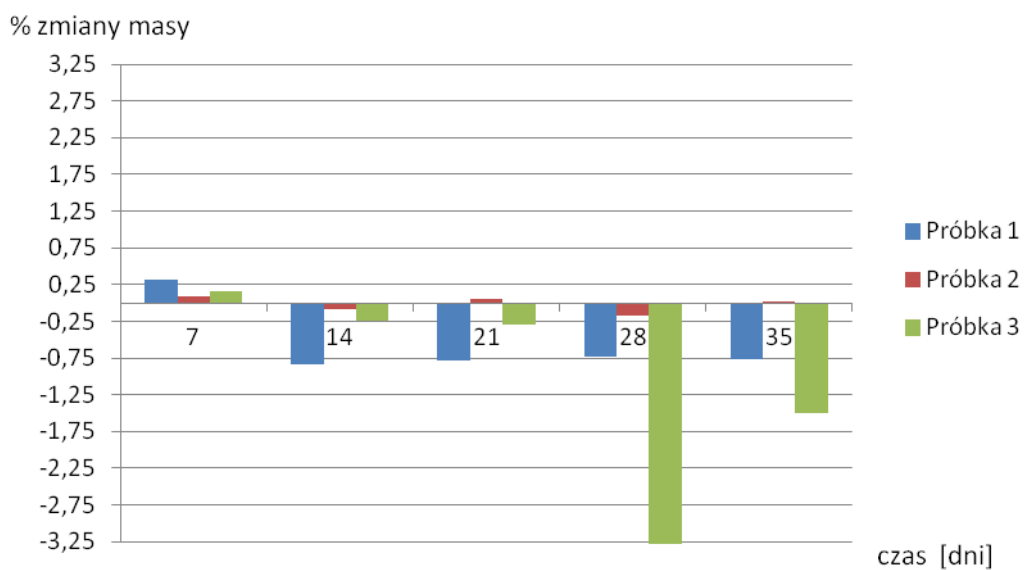
07	Grupa: Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii organicznej
07 02	Podgrupa: Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania tworzyw sztucznych oraz kauczuków i włókien syntetycznych
07 02 13	Rodzaj: Odpady z tworzyw sztucznych
15	Grupa: Odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach
15 01	Podgrupa: Odpady opakowaniowe (włącznie z selektywnie gromadzonymi komunalnymi odpadami opakowaniowymi)
15 01 02	Rodzaj: Opakowania z tworzyw sztucznych

4. Wyniki badań

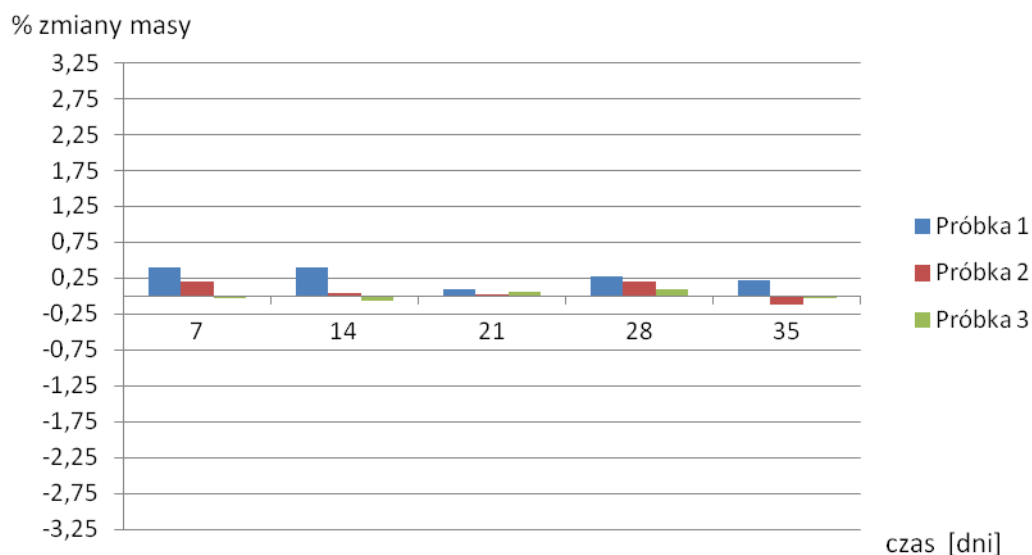
Otrzymane wyniki badań wykazują wahania masy. Spodziewano się niewielkiego przyrostu masy w pierwszym tygodniu obserwacji, co byłoby spowodowane reakcją roztworu z odpadem. Nie wszędzie jednak można zaobserwować taką zależność. Wyniki badań przedstawia graficznie Rys. 4.1 - Rys. 4.3. W tabeli 4.1 przedstawiono procentowy przyrost/ubytek masy badanych próbek.

Tabela 4.1. Procentowy całkowity przyrost/ubytek masy odpadu badanych odpadów.

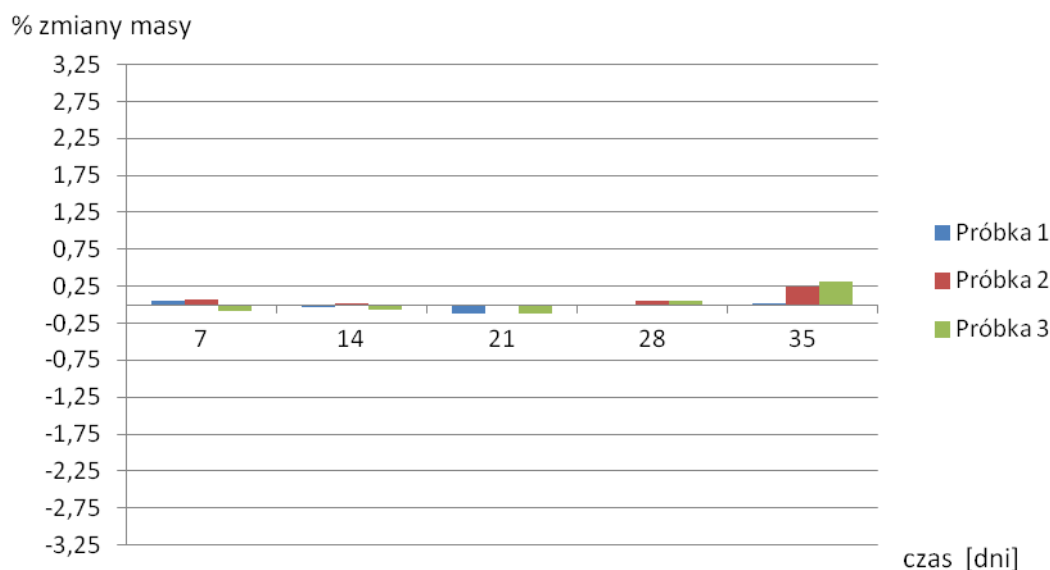
Nr próbki	Stężenie roztworu soli [g/dm ³]		
	30	35	40
1	-0,76	0,21	0,01
2	0,03	-0,12	0,24
3	-1,49	-0,03	0,31



Rys. 4.1. Procentowa zmiana masy odpadów w roztworze chlorku sodu o stężeniu wyjściowym 30 g/dm³.



Rys. 4.2. Procentowa zmiana masy odpadów w roztworze chlorku sodu o stężeniu wyjściowym 35 g/dm³.



Rys. 4.3. Procentowa zmiana masy odpadów w roztworze chlorku sodu o stężeniu wyjściowym 40 g/dm³.

W próbkach zanurzonych w roztworze chlorku sodu o stężeniu 30 g/dm³ (Rys. 4.1) odnotowano przyrost masy odpadu w każdej próbce po pierwszych 7 dniach od zanurzenia. Następnie po 14 dniach zanurzenia masa wszystkich próbek zmalała. Największy ubytek masy zaobserwowano w próbce 1. Po 21 dniach masa próbki 2 nieznacznie wzrosła, zauważono bardzo mały przyrost masy w stosunku do masy początkowej. W próbce 1 masa nieznacznie wzrosła w stosunku do poprzedniego tygodnia, jednak dalej utrzymywała spadek masy w stosunku do masy początkowej. Masa próbki 3 zmalała bardziej niż w poprzednim okresie, jednak wartość można szacować nieco poniżej 0,3% masy początkowej. Po 28 dniach zanurzenia masa wszystkich próbek zmalała. Jednak zaobserwowano bardzo gwałtowny ubytek masy próbki 3 o ile, próbka 1 utrzymywała swój ubytek masy na stałym poziomie, a w próbce 2 masa zmalała poniżej 0,25% masy początkowej. Taki skok masy w 3 próbce, może świadczyć o niejednorodności próbek, która może skutkować reakcją chemiczną z dodatkami dodawanymi do tworzywa w różnych celach. Po 35 dniach zanurzenia w próbce 1 i 3 utrzymał się spadek masy, natomiast w próbce 2 masa znowu nieznacznie wzrosła. W próbce 1 ubytek masy, poza pierwszym tygodniem obserwacji był praktycznie stały, w próbce 2 zaobserwowano nieznaczne wahania masy, przechodząc przez oś wykresu, w próbce 3 natomiast nastąpiły duże skoki ubytku masy, ostatecznie po 35 dniach badań masa zmalała o niespełna 1,5%.

W próbkach zanurzonych w roztworze chlorku sodu o stężeniu 35 g/dm³ (Rys. 4.2) po 7 dniach zanurzenia zaobserwowano bardzo mały ubytek masy w próbce 3, przyrost masy powyżej 0,25% w próbce 1 oraz niewielki przyrost masy w próbce 2. Po 14 dniach dalej zaobserwowano bardzo niewielki ubytek masy w próbce 3, oraz przyrost masy w próbce 1 i 2 podobnie jak w poprzednim tygodniu obserwacji. Po 21 dniach nastąpił niewielki przyrost masy wszystkich trzech próbek. Po 28 dniach zanurzenia masa znowu wzrosła w porównaniu do poprzedniego tygodnia, jednak przyrost masy we wszystkich trzech badanych próbkach był poniżej 0,25% masy początkowej. Po 35 dniach zanurzenia masa próbki 1 pozostała na niewielkim przyroście masy w stosunku do masy początkowej natomiast próbki 2 i 3 wykazały bardzo niewielki ubytek masy, poniżej 0,15% masy początkowej.

W próbkach zanurzonych w roztworze chlorku sodu o stężeniu 40 g/dm³ (Rys. 4.3) masa wykazała najmniejsze wahania. Po 7 dniach masa próbki 1 i 2 wzrosła poniżej 0,07% masy początkowej, po 14 dniach masa praktycznie nie zmieniała się – w próbce 1 i 3 nastąpił ubytek rzędu poniżej 0,07% masy początkowej natomiast w próbce 2 nastąpił przyrost masy o niespełna 0,02% masy początkowej. Po 21 dniach obserwuje się ubytek masy we wszystkich próbkach na poziomie poniżej 0,13% masy początkowej. Po 28 dniach masa próbki 2 i 3 bardzo niewiele wzrosła (<0,05% masy początkowej) a masa próbki 1 zmalała o mniej niż 0,02% masy początkowej. Po 35 dniach zaobserwowano największe wahania masy, jednak we wszystkich próbkach był to przyrost masy w stosunku do masy początkowej próbki. W próbce 3 przyrost masy był największy, natomiast w próbce 1 najmniejszy i wynosił mniej niż 0,01% masy początkowej.

Po zakończeniu eksperymentu, tworzywa były wyblakłe, nastąpiła nieznaczna zmiana koloru badanych odpadów a końce pozostały postrzępione.

5. Podsumowanie

Podczas analizy wyników można zauważyć, że największy ubytek masy nastąpił przy zanurzeniu odpadu w roztworze chlorku sodu o stężeniu wyjściowym 35 g/dm^3 . Można zaobserwować duże wahania masy co jest skutkiem reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy roztworem chlorku sodu a tworzywem sztucznym i dodatkami w nim zawartymi.

Pozostałe próbki wykazują bardzo małe przyrosty bądź ubytki masy, dlatego nie można założyć, że zachodzą tam reakcje chemiczne, które naruszają strukturę materiału i powodują ich degradację.

Z przeprowadzonych badań nie można jednoznacznie wnioskować, że roztwory soli nie wpływają degradująco na tworzywa z grupy poliolefin. Jednak badane stężenia, w określonym czasie 35 dni, nie wpływają znacząco na rozdrobnione odpady.

Nie jest to sposób na znaczne zmniejszanie ich masy oraz znaczne naruszenie struktury zewnętrznej i wewnętrznej. W związku z tym można zasugerować recykling takich tworzyw i przeznaczenie ich do dalszego wykorzystania jako substratu, a produktami, które można wykonywać z otrzymanego granulatu mogą być np. boje na morzu lub inne wyposażenie, które bezpośrednio będzie miało kontakt z roztworami soli o podobnym stężeniu i wymaga odporności chemicznej na tą substancję.

Literatura

1. Czop M., Kozielska B., Właściwości fizykochemiczne mieszanek odpadów z grupy poliolefin, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Vol. 12 nr 1(2010), s. 47-56.
2. Hyla I., *Tworzywa Sztuczne. Właściwości. Przetwórstwo. Zastosowanie*. Wydawnictwo Politechnika Śląska. Gliwice 2000.
3. Kozłowski E., Krop E., Czachowska-Kozłowska D., Wiatowski M.: Procesy rozkładu zużytych tworzyw sztucznych. *Przemysł Chemiczny*, 84/12 (2005).
4. Hinsken H., Mossb S. Pauqueta J.-R., Zweifel H., Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer Degradation and Stability*. Volume 34, Issues 1-3, s. 279-293, 1991.
5. Kozłowski M., *Recykling Tworzyw w Europie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
6. Moiseev YU. V., Zaikov G. E., *Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media*. Springer-Verlag GmbH, 2007.
7. Pielichowski J, Puszyński A., *Chemia polimerów*, WNT - TEZA, Kraków 2004.
8. Halim Hamid S., *Handbook of Polymer Degradation (Environmental Science & Pollution)*. CRC Press; 2 edition, 2000.
9. Czop M., Biegańska J., Impact of selected chemical substances on the degradation of the polyolefin materials. *CHEMIK*, 66,4, 2012.
10. Saetchtling H., *Tworzywa sztuczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa, Warszawa 2000.
11. <http://www.invertebrata.yoyo.pl/> stan na 12.2011.
12. Czop M., Analysis of impact of selected chemical substances on the properties of polyolefin waste, *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 21, No. 5A(2012), 48 – 53.
13. PN-EN ISO 175:2002, *Tworzywa sztuczne. Metody oznaczania skutków zanurzenia w ciekłych chemikaliach*.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206).