

TADEUSZ WOLSKI

Zakład Farmakognozji Akademii Medycznej w Lublinie

JAN GLIŃSKI

Instytut Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk w Lublinie

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POLIAMIDOWYCH ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH JAKO SORBENTÓW DO ULEPSZANIA FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEB

Trwają poszukiwania coraz to nowych substancji do ulepszenia sorpcyjnych właściwości gleb, do wytwarzania korzystnych podłoży ogrodniczych oraz nośników dla nawozów i pestycydów o kontrolowanym działaniu [4]. Problematyka jest szczególnie ważna z uwagi na konieczność podnoszenia produktywności gleb oraz ich ochrony przed degradacją. Jedną z takich substancji może być poliamid uzyskiwany z uciążliwych odpadów przemysłu dziewiarskiego.

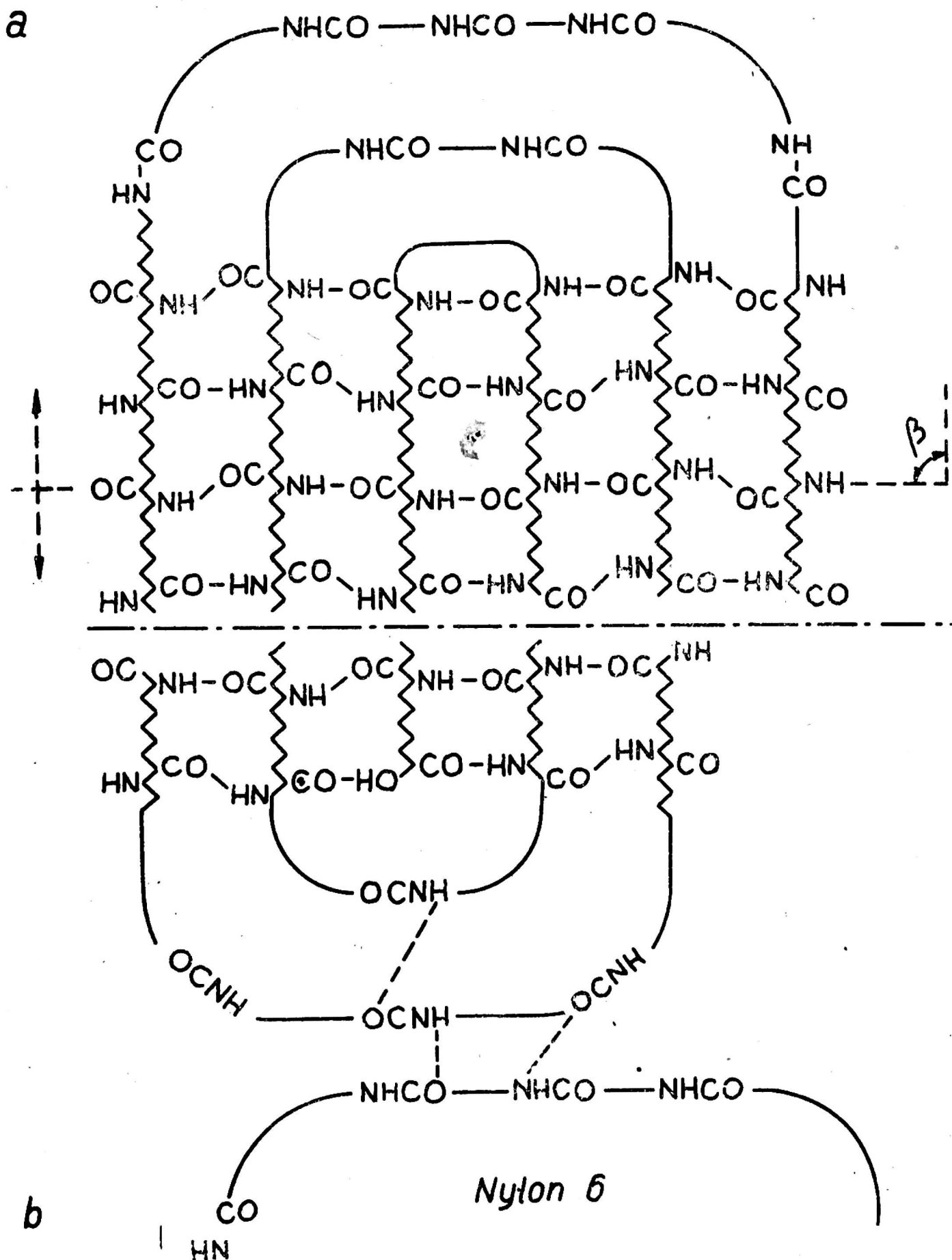
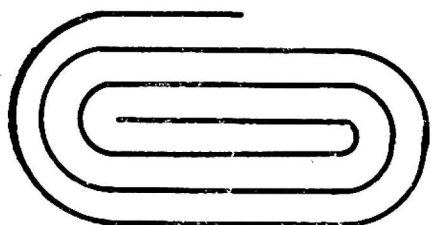
Charakterystyka poliamidów

Poliamidy są to związki wielkocząsteczkowe, które zawierają w makrocząsteczce powtarzające się ugrupowania $-CO-NH-$ o długości $1,31 \cdot 10^{-10} - 1,37 \cdot 10^{-10}$ m. Odznaczają się one zdolnością do pęcznienia w różnych rozpuszczalnikach i do sorpcji wynikającej z obecności protonoakceptorowych centrów sorpcyjnych, które tworzą wiązania wodorowe z substancjami mającymi grupy protonodonorowe, takie jak: hydroksylowe, aminowe, iminowe, karboksylowe, sulfo- i fosfogrupy [6].

Sorbety poliamidowe są to białe, jednorodne proszki. Mikrofotografie elektronowe (rys. 1) wykazują, że cząsteczki proszku poliamidowego mają zazwyczaj formę podłużną, a ich promień nie przekracza kilku mikronów.

Poliamidy są odporne na działanie większości organicznych rozpuszczalników, stężonych alkaliów i rozcieńczonych kwasów, natomiast mało odporne są na działanie utleniaczy [6]. Otrzymuje się je przez polikondensację lub polimeryzację określonych związków niskocząsteczkowych — monomerów. I tak, np. kwas E-aminokapronowy stosowany jest do produkcji polikaprolaktamu, czyli poliamidu 6 (PA-6), zwanego nylonem [5].

W zakładach przemysłu dziewiarskiego naszego kraju powstaje w ciągu roku ok. 2200 t odpadów poliamidowych i wiskozowo-poliamidowych,



Rys. 1. Schemat struktury włókna poliamidowego wg Davidovitza (7)
 a — schemat miceli makrocząsteczkowej, b — micela makrocząsteczkowa dla włókna poliamidowego.

które nie są racjonalnie zagospodarowywane. Odpady PA-6 występują w postaci niepalnych kawałków, ścinków, nici i przędzy różnego kształtu i wielkości [3].

W Pracowni Technologicznej Zakładu Farmakognozji Akademii Medycznej w Lublinie podjęto, w ramach programu CPBP 05.03 koordynowanego przez Instytut Agrofizyki PAN, próbę przerobu i zagospodarowania dla celów rolniczych wymienionych odpadów PA-6.

Opis metod przerobu

Procesy otrzymywania sorbentów poliamidowych składają się zasadniczo z dwóch etapów, tj. rozpuszczania surowca poliamidowego w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku oraz wytrącaniu z roztworu i wyodrębnianiu proszku poliamidowego.

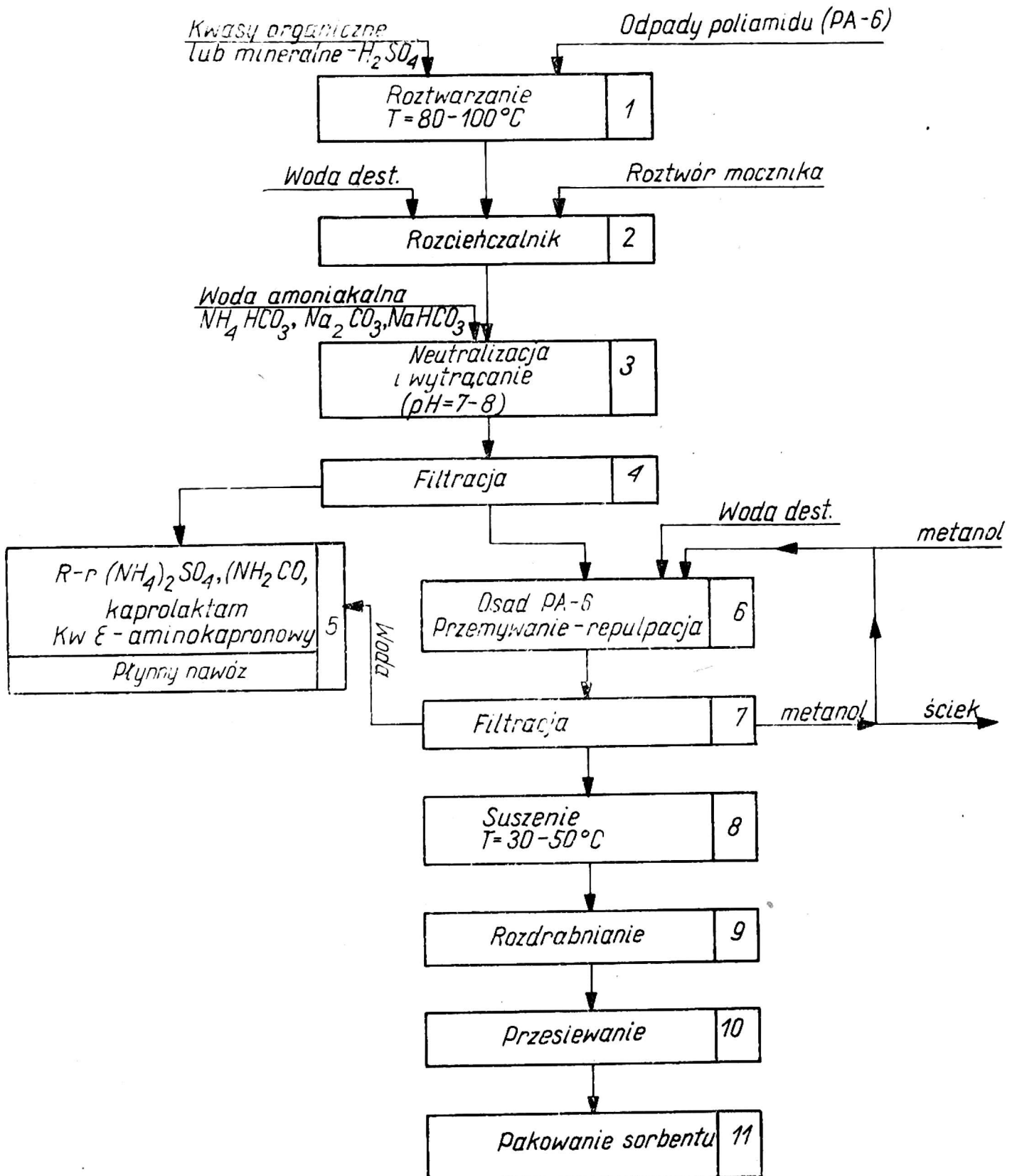
Opracowane metody chemicznej przeróbki odpadów PA-6 pozwoliły uzyskać sorbenty poliamidowe o różnym stopniu zmodyfikowania struktury powierzchni. Podstawą tych metod było roztwarzanie odpadów w kwasach mineralnych lub organicznych o stężeniu nie mniejszym niż 15% lub w mieszaninie tych kwasów w temperaturze zbliżonej do wrzenia [8, 9].

Stosując H_2SO_4 (rys. 2) dodawano do niego odpady w stos. od 1:1 do 20:1 w czasie ok. 30 min., przy ciągłym mieszaniu i utrzymywaniu temperatury mieszanki w granicach 80—100°C (1). Uzyskany roztwór rozcieńczano wodą destylowaną do ok. podwójnej objętości (2) i neutralizowano do $pH = 7-8$ wodorotlenkiem metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, względnie wodorotlenkiem amonu lub ich mieszkankami z dodatkiem węglanu lub kwaśnego węglanu metali alkalicznych, względnie amonu w ilości 5—60% oraz z dodatkiem mocznika w ilości nie mniejszej niż 1% wag. i alkoholu alifatycznego w ilości 2% w stos. do masy użytego do roztwarzania poliamidu (3). Wytrącony osad, po odfiltrowaniu (4), przemywano wodą i metanolem (5—6), uzyskując sorbent poliamidowy który, po wysuszeniu (8), rozdrobnieniu (9) i przesianiu (10) był gotowym produktem stałym. Ponadto, jako produkt uboczny, uzyskiwano roztwór (5) mogący stanowić płynny nawóz azotowy.

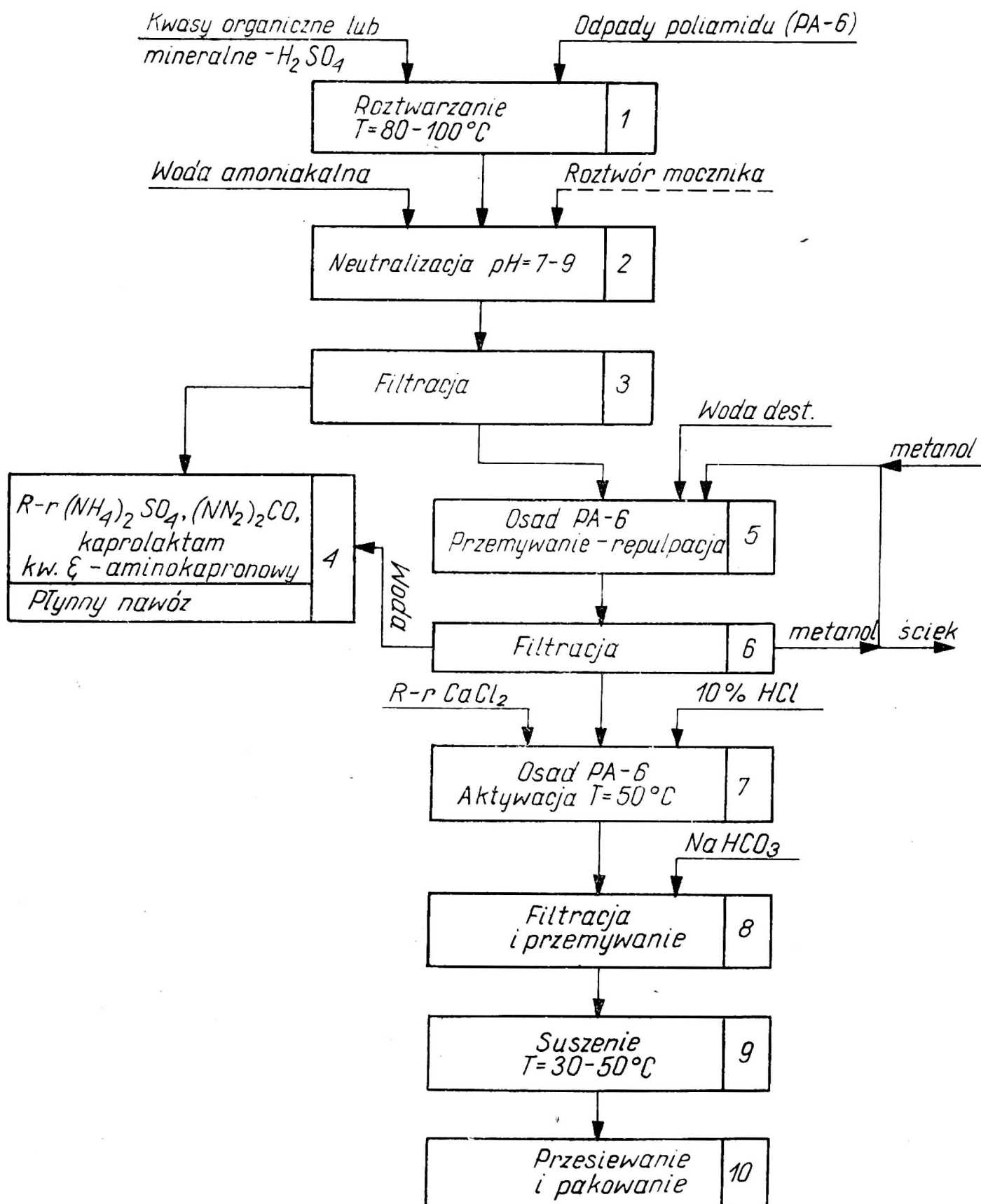
Zastosowanie do neutralizacji węglanów lub kwaśnych węglanów metali alkalicznych, względnie amonu, powoduje wydzielanie się dwutlenku węgla, co zapewnia równomierne mieszanie i odpowiednią strukturę produktu końcowego. Podobnie obecność mocznika podczas procesu roztwarzania lub wytrącania sorbentu, powoduje jego uaktywnienie.

Odmianą opisanego sposobu jest metoda otrzymywania tzw. sorbentów aktywowanych (rys. 3), polegająca na tym, że po przemyciu osadu wodą i metanolem, dodatkowo uaktywnia się go przez traktowanie nai-

pierw roztworem chlorku wapnia, a następnie kwasem solnym 10% w temp. 50°C [7].



Rys. 2. Schemat technologiczny otrzymywania sorbentu PA-6 dla celów rolniczych.



Rys. 3. Schemat technologiczny otrzymywania aktywowanego sorbentu PA-6 dla celów rolniczych.

Tabela 1

Niektóre właściwości nieaktywowanego sorbentu PA-6

Skład granulometryczny	
% cząstek śr. > 5 mm	10,5
5—1 mm	36,7
< 1 mm	52,8
Gęstość, 10 ³ kg m ⁻³	0,207
Powierzchnia właściwa, m ² g ⁻¹	84,8
pH w H ₂ O	6,7
Zawartość H ₂ O w %, przy potencjale wody glebowej	
98,07 hPa (pF=2)	55,50
1,55·10 ⁴ hPa (pF=4,2)	25,60

Charakterystyka sorbentów PA-6

Charakterystykę struktury sorbentu PA-6, otrzymanego w 2 czasach, w porównaniu do poliamidu wyjściowego nie modyfikowanego, przedstawia rysunek 4. Przebieg widm IR w zakresie 700—3600 cm⁻¹ pokazuje, w przypadku sorbentów (B i C) ostro zarysowane piki w zakresie 1500—1750 oraz 2800—2950 i 3300 cm⁻¹, charakterystyczne dla wolnych grup amidowych, aminowych i iminowych, w porównaniu do wyjściowego poliamidu (A), gdzie pasma w wymienionych zakresach są rozmyte.

Niektóre właściwości nieaktywowanego sorbentu PA-6 przedstawia tabela 1. Porównanie właściwości sorpcyjnych sorbentu PA-6 z handlowym importowanym proszkiem poliamidowym firmy Woelm (tab. 2) wykazuje, że analizowane związki były silniej sorbowane przez PA-6 (niższe wartości Rf).

Tabela 2

Właściwości sorpcyjne dwóch sorbentów poliamidowych

Sorbent	Rf × 100 w układzie heptan i etanol 1:1	
	sorbent PA-6 firmy Woelm	sorbent PA-6
2,5-ksylenol	90	80
Fluoroglucyna	17	10
p-nitrofenol	64	50
Pirokatechina	52	33
β-naftol	72	60
2,7-hydroksynaftol	40	27

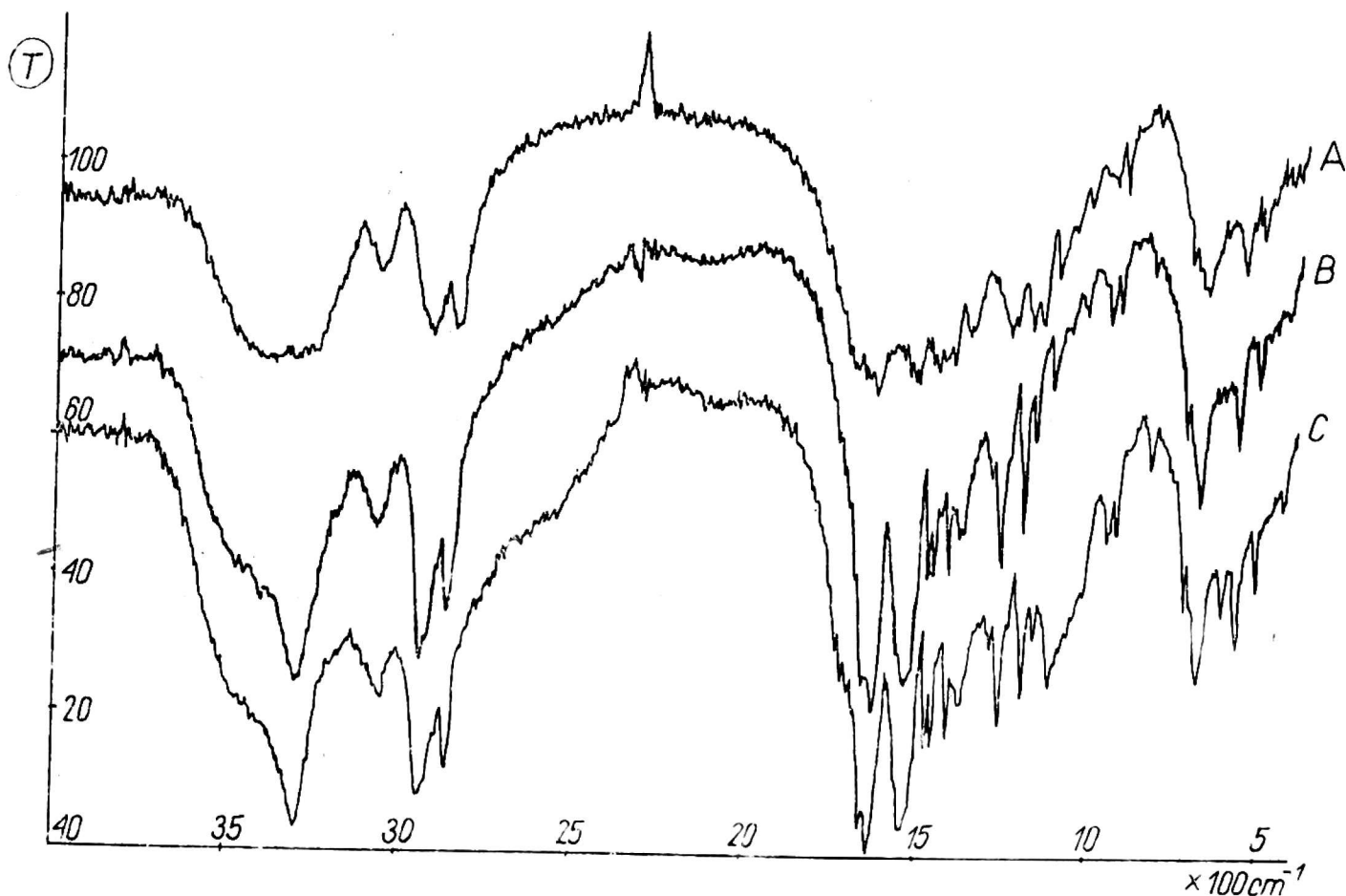
Zastosowanie sorbentu poliamidowego PA-6

Sorbent PA-6 (nieaktywowany) wykorzystano jako podstawowy składnik podłoży w uprawach warzywnych pod osłonami, jako samoistne podłoże oraz w mieszankach (1:1) z torfem, kompostem korowym i gliną [1, 2]. Do porównania wzięto importowany perlit, stosowany powszechnie jako podłoże ogrodnicze. Rośliną testową była sałata odm. As-44.

Tabela 3

Wpływ różnych podłoży na wzrost sałaty [2]

Wskaźniki	Podłoża				
	PA-6	PA-6+ torf	PA-6+ kora	glina	perlit
Liście, szt.	7	14	9	11	9
Świeża masa części nadziemnych, mg	608	2200	1905	2186	1383
Świeża masa korzeni, mg	204	294	367	144	305



Rys. 4. Wykres widma w podczerwieni

A — tkanina PA-6, B — modyfikowany PA-6 w czasie 30 min. C — modyfikowany PA-6 w czasie 5 godz.

Uzyskanie wstępne wyniki (tab. 3) wskazują na dużą przydatność sorbentu PA-6 dla celów ogrodnich, szczególnie w mieszance z korą drzewną i torfem. Należy przypuszczać, że dalsze badania aplikacyjne z innymi roślinami, jak też z wykorzystaniem poliamidu jako nośnika dla nawozów i pestycydów oraz jako substancji poprawiającej właściwości fizykochemiczne gleb, potwierdzą jego przydatność dla celów rolniczych.

Podsumowanie

Opracowane metody pozwalają, w sposób prosty, tani i bezodpadowy przerabiać poliamidowe odpady przemysłu dziewiarskiego na sorbenty. Substancje te mogą mieć szerokie zastosowanie w rolnictwie jako komponenty sztucznych podłoży ogrodnich, granulaty z korą i mocznikiem, nośniki dla nawozów mineralnych i pestycydów o kontrolowanym działaniu, związki ulepszające fizykochemiczne właściwości gleb.

Wykazując silną sorpcję w stosunku do fenoli, polifenoli i fenolokwasów, mogą być użyteczne do usuwania tych związków ze ścieków przemysłowych. W przemyśle natomiast mogą służyć do wydzielania lub rozdziału substancji zawartych w ekstraktach roślinnych, a także jako specyficzny sorbent do celów analitycznych w odniesieniu do związków organicznych i nieorganicznych.

LITERATURA

1. Hetman J. i in.: Możliwość wykorzystania przetworzonych dziewiarskich odpadów przemysłowych jako składników podłoży ogrodnich. Biuletyn „Torf” 3(94) 1, 1987.
2. Hetman J. i in.: Podłoża do uprawy roślin i sposób otrzymywania podłoży do uprawy roślin. UP PRL, P-279315, 1987.
3. Homa J.: Kwartalnik Włókna Chemiczne, IWCH Łódź, 4, 401, 1982.
4. Pełka S.: Kwartalnik Włókna Chemiczne, IWCH Łódź, 4 (47), 394, 1986.
5. Poliamidy. Praca zbiorowa. WNT, Warszawa, 1964.
6. Tjukawkina N.A., Litwinienko W.J., Szostakowski M.F.: Chromatografija na poliamidnych sorbentach w organiczeskiej chemii. Izd. „Nauka”, Nowosybirsk, 1979.
7. Włochowicz A.: Wiad. Chem. 24 (9), 635, 1970.
8. Wolski T., Szumiło A., Iwanowicz H.: Sposób otrzymywania sorbentów poliamidowych. Pat. PRL nr 136473, 1985.
9. Wolski T., Szumiło A., Iwanowicz H.: Sposób otrzymywania sorbentów poliamidowych. Pat. PRL nr 136476, 1985.

Materiały nadesłano do redakcji we wrześniu 1987 r.