

Izabela KRUSZELNICKA¹, Dobrochna GINTER – KRAMARCZYK¹,
Arkadiusz KLOZIŃSKI², Stanisław ZAJCHOWSKI³, Joanna ZEMBRZUSKA⁴

¹Inżynierii Środowiska,
Politechnika Poznańska

²Inżynierii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Poznańska

³Zakład Technologii Polimerów,
Uniwersytet Techniczno – Przyrodniczy

⁴Inżynierii i Elektrochemii Technicznej,
Politechnika Poznańska

ANALIZA WPŁYWU OSADU CZYNNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW POLIMEROWO-DRZEWNYCH

ANALYSIS OF THE IMPACT OF ACTIVATED SLUDGE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD POLYMER COMPOSITES

The article presents the results of research on the impact of activated sludge with known parameters on the mechanical properties of selected wood polymer composites (WPC). The investigation into wood polymer composites containing polypropylene moplen 648t, and wood flour type c120 i 19 content of 0÷70% was carried out. We analyzed the young's modulus and tensile strength of the composites produced, depending on the amount and type of wood filler and the residence time in the bioreactor. It is concluded that the composites exhibit better mechanical properties than pure polypropylene.

1. Wprowadzenie

Przez blisko 100 lat (od 1880 roku) uważano złoża biologiczne za najważniejszą metodę oczyszczania ścieków. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku naturalne złoża straciły swoją popularność. Zyskały ją ponownie we wczesnych latach osiemdziesiątych, kiedy pojawiły się efektywne złoża biologiczne z wypełnieniem z tworzyw sztucznych, które gwarantują większą efektywność oczyszczania [1]. Do głównych zalet technologii wykorzystujących błonę biologiczną można zaliczyć zagęszczenie populacji mikroorganizmów w reaktorze dzięki rozwiniętej powierzchni czynnej nośnika, brak problemów z pęcznieniem osadu oraz mniejszą wrażliwość na niekorzystne warunki środowiskowe. Obecnie w technologiach oczyszczania ścieków wykorzystywane są ruchome złoża biologiczne wykonane wyłącznie z czystych materiałów polimerowych m. in. polietylenowe i polipropylenowe.

Metody oparte na stosowaniu zawieszono nośnika błony biologicznej, zwane są reaktorami z ruchomym złożem zawieszonym (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*) [2-7]. Nowatorskim rozwiązaniem w tej dziedzinie ze względu na dużą powierzchnię czynną (powyżej $1200\text{m}^2/\text{m}^3$) dla błony biologicznej mogą okazać się kompozyty polimerowo-drzewne (z ang. *wood – polymer composites*; WPC). Istnieje wiele definicji opisujących kompozyty polimerowo-drzewne, jednak za najbardziej precyzyjną uważa się tę przedstawiającą WPC jako kompozyty dające się przetwarzać termoplastycznie, w skład których wchodzi drewno, tworzywo polimerowe i środki pomocnicze o różnym udziale (np. do 80% rozdrobnionego napelnacza o wymiarach powyżej 0,1mm i grubości co najmniej 0,03mm). WPC obejmują rozmaite materiały pod względem budowy, właściwości i zastosowania [8]. W ostatnich latach odnotowuje się coraz większe zainteresowanie kompozytami polimerowo-drzewnymi, o czym świadczy m.in. liczba producentów granulatów i wyrobów końcowych z WPC. Jedną z przyczyn dynamicznego rozwoju produkcji kompozytów WPC są dobre właściwości otrzymywanych produktów, wynikające z korzystnego połączenia cech składników kompozytu – polimeru i drewna. Wyroby wykonane z kompozytów polimerowo-drzewnych charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, wyższą sztywnością i niższą nasiąkliwością wodą w porównaniu z drewnem, płytami OSB czy MDF. Dużą zaletą WPC jest ich lepsza odporność na czynniki środowiskowe w porównaniu z drewnem i materiałami drewnopochodnymi. Na osnovę kompozytów polimerowo-drzewnych stosuje się najczęściej wielkotonażowe polimery: polietylen niskiej i wysokiej gęstości (PE-LD i PE-HD), polipropylen (PP) oraz poli(chlorek winylu) (PVC). Wybiera się takie polimery, których temperatura przetwórstwa jest niższa od temperatury degradacji drewna (około 220°C). Napelnacz drzewny stosowany do wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych może pochodzić z odpadów powstających w trakcie obróbki drewna (np. odpad potarczny) z drzew iglastych (sosna, świerk) lub rzadziej liściastych (dąb, klon). Na rynku działają również firmy produkujące napelnicze drzewne (np. Rettenmaier&Sohne) metodą fragmentacji większych kawałków drewna. Ich wielkość wyrażana jest w mikrometrach, a napelnacz ma postać mączki drzewnej lub pyłu [9-12].

Zastosowanie rozwiązania w postaci kształtek z odpowiednio wytypowanego kompozytu polimerowego pozwoli na zagęszczenie populacji mikroorganizmów w reaktorze. Dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni czynnej nośnika kompozytowego nie będzie problemów z pęcznieniem osadu oraz zmniejszy się wrażliwość bytującej populacji na niekorzystne warunki środowiskowe. Elementy złóż ruchomych wykonane z WPC mogą okazać się ciekawą propozycją dla oczyszczalni znajdujących się na terenach trudno dostępnych, gdzie zastosowana technologia powinna charakteryzować się elastycznością, czyli możliwością dostosowywania się układu technologicznego do zmieniającego się natężenia dopływających ścieków, tak aby nie pogorszyć jakości oczyszczanych ścieków.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały wyjściowe

2.1.1. Polimer zastosowany jako osnowa WPC

Jako osnowę kompozytów polimerowo-drzewnych zastosowano polipropylen (PP Moplen HP648T) firmy Basell Orlen Polyolefines. Moplen HP648T jest homopolimerem przeznaczonym do wtrysku i zawiera środek nukleujący oraz antystatyczny. Odznacza się bardzo dobrą płynnością i dobrą sztywnością. Stosowany jest głównie do produkcji cienkościennych wyrobów wtryskowych, przede wszystkim dla przemysłu mleczarskiego i spożywczego. Podstawowe właściwości PP przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Rodzaj i charakterystyka polipropylenu zastosowanego jako osnowa WPC

Tab. 1. Type and characteristics of polypropylene used as WPC structure

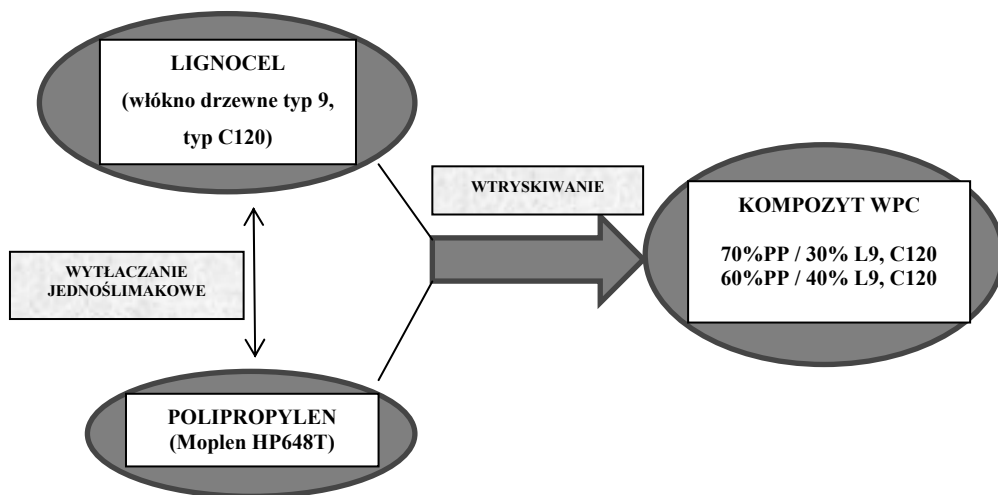
Polimer / Typ	Gęstość g/cm ³	Moduł sztywności przy rozciąganiu, MPa	Granica plastyczności przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Wydłużenie na granicy plastyczności, %
Polipropylen (PP)	0,9	1600	35	50	8

2.1.2. Napełniacz drzewny

Drugim składnikiem kompozytów (napełniaczem) była mączka drzewna. Mączkę drzewną otrzymuje się głównie z odpadów powstających w procesach obróbki drewna. Odpady poddaje się rozdrabnianiu oraz klasyfikacji według wymiarów i składu. Skład mączki drzewnej często zależy od gatunków używanego drewna, jej czystość zaś — od regionu, z którego pochodzi drewno oraz procesu, w trakcie którego powstają odpady. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje mączki drzewnej firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH CoKG Niemcy, pochodzącej z drzew iglastych: Lignocel typ C 120 oraz L9, o wymiarach cząstek odpowiednio 70µm – 150µm i 0,8 – 1,1mm. Homogenizację polipropylenu z mączkami drzewnymi przeprowadzono w procesie wytłaczania jednoślismakowego; uzyskano granulaty kompozytowe o zawartości napełniacza 30 i 40 % wag.

2.2. Wytwarzanie próbek do badań

Próbki do badań wytrzymałościowych, wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki WH 80 AP produkcji Metalchem Poznań. Wartość temperatury stref grzejnych cylindra, poczynając od zasobnika tworzywa, wynosiła odpowiednio 150, 180 i $185 \pm 5^\circ\text{C}$; prędkość obrotowa ślimaka 100min^{-1} ; czas wtrysku 3s; czas docisku 7s i czas chłodzenia 30s. Temperatura dwugniazdowej formy wynosiła 20°C . Wytworzono wiosełka typu 1A, zgodnie z normą EN ISO 527-2 [9].



Rys. 1. Skład analizowanych kompozytów WPC

Fig. 1. The composition of the analyzed composites WPC

2.2. Procedura badawcza

Wytworzone kompozyty (opis rozdział 2.2) umieszczono w komorze napowietrzania bioreaktora, o znanych parametrach technicznych (tabela 2 i 3), w Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Koziegłowach i średnio co dwa miesiące pobierano wypraski „wiosełkowe” i umieszczano w pojemnikach transportowych. W kolejnym etapie pobrane próbki myto i umieszczano w suszarce. Czas suszenia kompozytów wynosił 2 godziny w temperaturze 60°C . Następnie próbki zostały poddane badaniom wytrzymałościowym w warunkach statycznego rozciągania.

Tab. 2. Parametry osadu czynnego w dniach poboru prób (październik, listopad, styczeń)

Tab. 2. The parameters of activated sludge in the days of sampling (October, November, January)

Parametr	Jednostka	Dzień poboru		
		08.10.2010	09.11.2010	19.01.2011
pH	[-]	7,5	7	7,2
zawiesina ogólna	[mg/l]	4334	5016	6310
zawiesina mineralna	[mg/l]	968	1110	1394
zawiesina organiczna	[mg/l]	3366	3906	4916
opadalność po 30 min.	[ml/ 1000 ml]	ok.260+gaz	550+gaz	470+gaz
opadalność po 60 min.	[ml/ 1000 ml]	ok.220+gaz	ok.350+gaz	350+gaz
opadalność po 120 min.	[ml/ 1000 ml]	ok.210+gaz	ok.310+gaz	330+gaz
indeks osadu czynnego	ml/g	60	110	74

Tab. 3. Parametry osadu czynnego w dniach poboru prób (kwiecień, lipiec, październik)

Tab. 3. The parameters of activated sludge in the days of sampling (April, July, October)

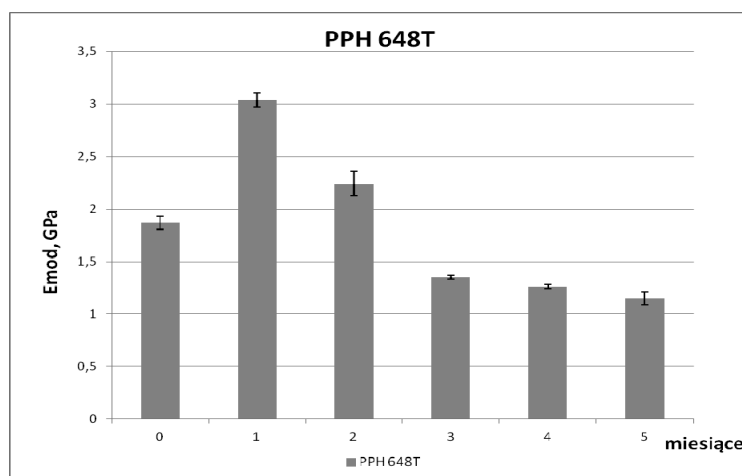
Parametr	Jednostka	Dzień poboru		
		14.04.2011	25.07.2011	27.10.2011
pH	[-]	7,6	7,4	7,6
zawiesina ogólna	[mg/l]	6180	5836	5590
zawiesina mineralna	[mg/l]	1298	1980	1170
zawiesina organiczna	[mg/l]	4882	3856	4820
opadalność po 30 min.	[ml/ 1000 ml]	ok. 650+gaz	700+gaz	340+gaz
opadalność po 60 min.	[ml/ 1000 ml]	ok. 420 + gaz	490+gaz	270+gaz
opadalność po 120 min.	[ml/ 1000 ml]	ok. 390 + gaz	400+gaz	ok.260+gaz
indeks osadu czynnego	ml/g	105	120	61

2.3. Metody badań

Badania właściwości mechanicznych kompozytów przeprowadzono w warunkach statycznego rozciągania przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick, model Roell Z020, zaopatrzonej w głowicę pomiarową 20 kN oraz ekstensometr wideo. Badania wykonano zgodnie z normą PN – EN ISO 527-1-2, przy prędkości posuwu trawersy 50 mm/min.

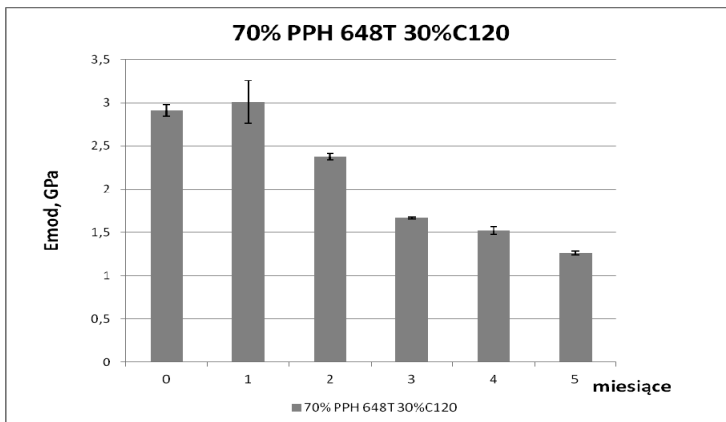
3. Omówienie wyników

W wyniku przeprowadzonych badań określono wpływ osadu czynnego na parametry wytrzymałościowe kompozytów takie jak: moduł Younga (E_t), wytrzymałość przy zerwaniu (σ_B) oraz wydłużenie przy zerwaniu (ε_B). W prezentowanej pracy omówiono jedynie wpływ czasu przebywania próbek badawczych w reaktorze, na wartość ich modułu sprężystości wzdłużnej – modułu Younga. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że we wszystkich przypadkach (PP i kompozyty WPC) występuje wpływ czasu przebywania próbek w reaktorze na ich właściwości wytrzymałościowe, jednak jest on zróżnicowany. Zauważono, że dla czystego polipropylenu jak i kompozytów z 30 i 40 % zawartością mączki drzewnej typu C120, występuje wzrost wartości modułu Younga dla próbek po pierwszym poborze (1), w stosunku do próbek referencyjnych (0) – rys. 2. W przypadku czystego PP wzrost ten jest dość znaczący i wynosi około 1 GPa. Pogorszenie sprężystości kompozytów zauważalne jest po 2 miesiącach, dla PP dopiero po 3 miesiącach pobytu w reaktorze. Najprawdopodobniej sytuacja taka wynika z występowania specyficznych warunków w bioreaktorze oraz oddziaływań na granicy faz polimer/kompozyt – biomasa, wpływających pośrednio lub bezpośrednio na polepszenie jego właściwości, w początkowym okresie eksperymentu. Weryfikacja tej tezy wymaga jednak przeprowadzenia szeregu dodatkowych badań analizowanych materiałów polimerowych, między innymi badań strukturalnych.



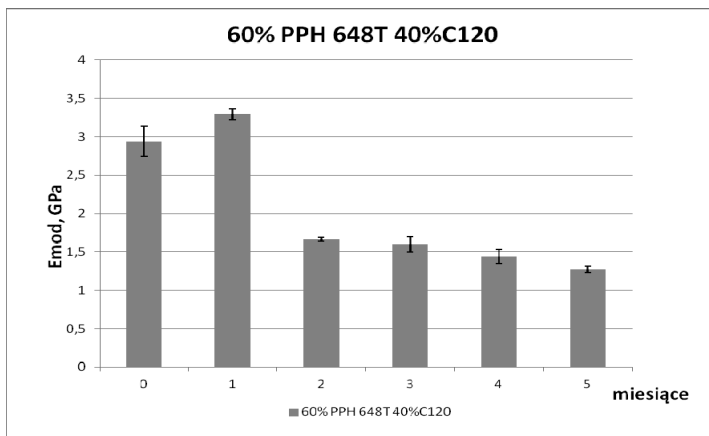
Rys. 2. Zależność zmiany modułu Younga polipropylenu w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze

Fig. 2. The dependence of Young's modulus of the polypropylene changes with the symbol PPH 648T as a function of residence time in the bioreactor



Rys. 3. Zależność zmiany moduły Younga kompozytu o symbolu 70%PPH648T / 30%C120 w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze

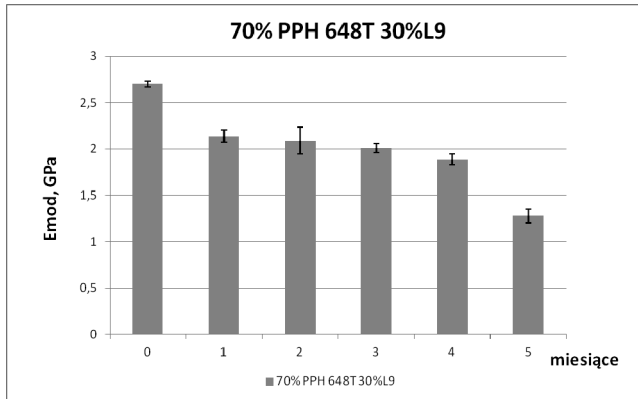
Fig. 3. The dependence of Young's modulus of the composite changes with the symbol 70%PPH648T / 30%C120 as a function of residence time in the bioreactor



Rys. 4. Zależność zmiany moduły Younga kompozytu o symbolu 60%PPH648T / 40% C120 w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze

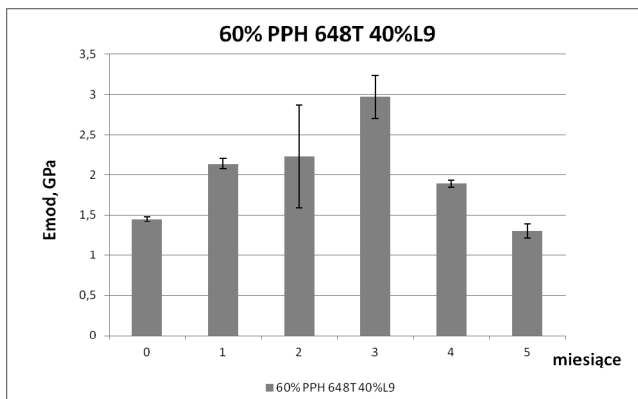
Fig. 4. The dependence of Young's modulus of the composite changes with the symbol 60%PPH648T / 40% C120 as a function of residence time in the bioreactor

Inną zależność można zaobserwować na wykresie zmian modułu Younga w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze, w przypadku kompozytu o symbolu 70%PPH648T / 30% L9 (rys. 5). Największa wartość modułu Younga charakteryzuje kompozyt referencyjny. Po pierwszym miesiącu przebywania w bioreaktorze wartość E_t spada o około 0,5 GPa. Świadczy to o słabej odporności kompozytu na panujące w bioreaktorze warunki, w wyniku czego ulega degradacji prowadzącej do stopniowego pogorszenia jego właściwości mechanicznych.



Rys. 5. Zależność zmiany moduły Younga kompozytu o symbolu 70%PPH648T / 30% L9 w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze

Fig. 5. The dependence of Young's modulus of the composite changes with the symbol 70%PPH648T / 30% L9 as a function of residence time in the bioreactor

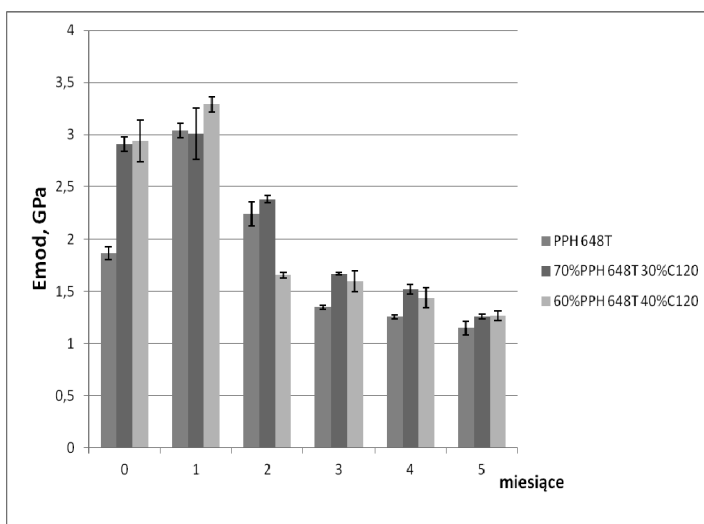


Rys. 6. Zależność zmiany moduły Younga kompozytu o symbolu 60%PPH648T / 40% L9 w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze

Fig. 6. The dependence of Young's modulus of the composite changes with the symbol 60%PPH648T / 40% L9 as a function of residence time in the bioreactor

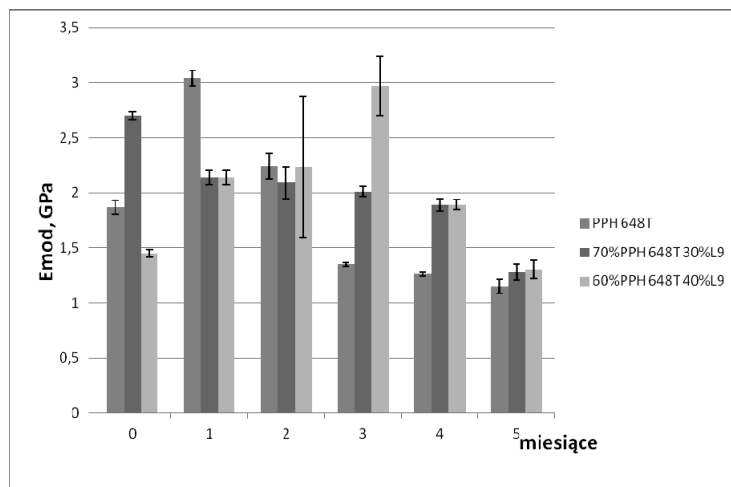
Zupełnie odmienną zależność uzyskano dla kompozytu o składzie 60%PPH648T / 40% L9 (rys. 6). W tym przypadku wartości modułu Younga próbek kompozytowych, w poszczególnych terminach poboru prób, są bardzo zróżnicowane, a największa sprężystość cechuje kompozyt po trzecim miesiącu testu.

Na kolejnych wykresach (rys. 7 i rys. 8) dokonano zestawienia wartości modułu Younga PP i kompozytów w funkcji czasu przebywania w bioreaktorze. Analizując poniższe wykresy zauważyć można, że kompozyty WPC, w prawie każdym przypadku (w funkcji składu i funkcji czasu), charakteryzują się zdecydowanie wyższą wartością modułu sprężystości wzdłużnej w doniesieniu do czystego PP. Tym samym kompozyty WPC mogą posłużyć jako materiał konstrukcyjny do wykonania elementu złoża ruchomego o lepszych właściwościach wytrzymałościowych, o zdecydowanie większej powierzchni czynnej dla błony biologicznej (powyżej $1200\text{m}^2/\text{m}^3$), w porównaniu z czystymi materiałami (PP). Pomimo różnic w zależnościach zmian wartości modułu Younga próbek kompozytów z mączką drzewną typu C120 i L9, w funkcji czasu ich przebywania w reaktorze, uzyskano dla nich zbliżone wartości E_t po 5 miesiącach – około 1,3 GPa. Dla obu typów napełniacza oraz obu jego stężeń, wartość modułu sprężystości wzdłużnej materiałów kompozytowych, po prawie pół roku przebywania w bioreaktorze, była większa od próbek polipropylenowych.



Rys. 7. Porównanie modułu Younga dla poszczególnych kompozytów (C120) od czasu przebywania w bioreaktorze

Fig. 7. Comparison of Young's modulus for each composite (C120) of the residence time in the bioreactor



Rys. 8. Porównanie modułu Younga dla poszczególnych kompozytów (L9) od czasu przebywania w bioreaktorze

Fig. 8. Comparison of Young's modulus for each composite (L9) of the residence time in the bioreactor

4. Wnioski

O wpływie osadu czynnego na właściwości próbek kompozytów polimerowo-drzewnych decyduje zarówno typ zastosowanego napełniacza (mączki drzewnej), jak i jego ilość. Jednakże w każdym z rozpatrywanych przypadków, większe wartości modułu Younga (analizowany parametr wytrzymałościowy) po prawie półrocznym przebywaniu w bioreaktorze, uzyskano dla próbek WPC, w odniesieniu do czystego PP. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że kompozyty WPC mogą posłużyć jako materiał do wykonania elementów złoza ruchomego o dobrych parametrach wytrzymałościowych, zdecydowanie lepszych w porównaniu do kształtek z czystego materiału.

Bibliografia

- [1] Parker, C.C. and Turley, R.V. Information sources in science and technology: a practical guide to traditional and online use. 2nd ed. London: Butterworths, 1986
- [2] Rumelhart, D.E., Widrow, B., and Lehr, M.A. The basic ideas in neural networks. *Communications of the ACM*, 1996, 37 (3) 87-92
- [3] INSTITUTION OF ELECTRONIC AND RADIO ENGINEERS. *Proceedings of the joint conference on automatic test systems. Birmingham, 13-17 April 1970*. London: I.E.R.E., 1970 (I.E.R.E. Conference proceedings;
- [4] Magrel, L. „Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia procesy, metody”. 2000 Białystok: Ekonomia i środowisko
- [5] Kulikowska D., Kaczówka E., Kuczajowska-Zadrożna M.: *Ochrona Środowiska* 2010, 32 (2) 49-52
- [6] McQuarrie James P., Boltz Joshua F. *Water Environment Research*, 2011, 83 (6) 575
- [7] Podedworna J., Żubrowska-Sudoł M. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2006, 3
- [8] Vogt D. Wood-Plastic-Composites (WPC)- Holz-Kunststoff- Verbundwerkstoffe – Märkte in Nordamerika”, 2006 Japan und Europa mit Schwerpunkt auf Deutschland, nova-Institut GmbH, Hürth
- [9] Zajchowski S., Tomaszewska J., *Kompozyty polimerowo-drzewne*. Zakład Technologii Polimerów, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz, 2008.
- [10] Zajchowski S., Ryszkowska J. *Polimery* 2009 (10) 54
- [11] Zajchowski S., Tomaszewska J. *Kompozyty XXI wieku*. Kwartalnik Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2009.
- [12] Postawa P., Stachowiak T., Szarek A.: *Kompozyty*. Politechnika Częstochowska Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, 2010, 266-269

