

Введение

Химическая коррозия внутренней поверхности стеклянной тары в свете безопасности длительного хранения пищевых продуктов достаточно хорошо изучена и описана в литературе [1]. Показано, что основной причиной порчи пищевых продуктов (помутнение, выпадение осадков и т.п.) является неудовлетворительное состояние контактной поверхности, обусловленное сроками и условиями хранения как порожней стеклотары, так и с расфасованными в неё пищевыми продуктами. Данное явление обусловлено следующими обстоятельствами. Наиболее широко используемое в производстве стеклотары силикатное стекло производится сплавлением смеси кварцевого песка SiO_2 , соды Na_2CO_3 и извести CaO в специальных стекловаренных печах [2]. В результате многочисленных процессов последовательного взаимодействия оксидов кальция и натрия с оксидом кремния образуются сложные соединения: соли кремниевой кислоты – силикаты натрия и кальция Na_2SiO_3 и CaSiO_3 , способные подвергаться гидролизу при взаимодействии с водой. В результате действия воды на поверхность стекла в тонком поверхностном слое протекает гидролиз с появлением гидратированных силикатов и гидроксидов [1]: При контакте с водой или растворами с щелочной средой (например, водочной продукции), на поверхности готовых изделий (бутылок) происходят вторичные реакции взаимодействия - образующиеся и растворенные в воде гидроксиды начинают разрушение поверхности и нижележащих слоёв стекла, проникая через ультрамикроскопические дефекты структуры. Происходит отслаивание, переход в раствор ранее образованного гелеобразного слоя с одновременным формированием нового слоя. Взаимодействие протекает по реакции: Образовавшийся на поверхности гель кремниевой кислоты имеет рыхлую структуру, что облегчает диффузию воды и NaOH к участкам стекла, находящимся под слоем геля, усиливая тем самым дальнейшее разрушение стекла с выделением новых порций NaOH . Образование такого геля – довольно длительный процесс, протекающий в измеряемых количествах в течение нескольких месяцев. Очевидно, что скорость вышеописанных процессов находится в прямой зависимости от состава стекла (процентного содержания щелочных оксидов) и площади контактирующей с водой и водными растворами поверхности стеклотары. Если осколки стекла имеют достаточно маленькие размеры, то соотношение количества вымываемой щелочи и способной к вымыванию вообще изменяется, вследствие чего pH внешней водной среды способно изменяться в сторону увеличения. И чем больше в составе стекла щелочных оксидов, тем более оно будет подвержено химической коррозии. В то же время, аналогичные процессы химической коррозии стекла, протекающие с наружной стороны стеклотары, остаются без должного внимания, т.к. практически не влияют на потребительские свойства произведенной и расфасованной в стекло продукции. Данные процессы начинают играть решающую роль после того, как стеклотара становится бывшей в употреблении

и находит свое место, в лучшем случае, на полигоне складирования ТБО. С этого момента помимо простого накопления в окружающей среде неразлагающегося и, зачастую, травмоопасного, мусора-стеклобоя, возникает проблема химического загрязнения почв, поверхностных и подземных вод стоками фильтрата полигонов складирования ТБО за счет их защелачивания в результате химического взаимодействия стекла и атмосферных осадков. В нашей стране ежегодно, по разным данным, образуется от 40 до 80 млн. т твердых бытовых отходов, 3-8% из них составляет стеклобой, в-основном, в виде использованной стеклотары. Объемы производства стеклянных бутылок оцениваются в 9-12 млрд. штук, повторное использование которых затруднено отсутствием эффективной системы сбора и утилизации [3]. Утвержденным 16.08.2011 г. Техническим регламентом «О безопасности упаковки» Таможенный союз России, Беларуси и Казахстана с 01.07.2012 г. запретил повторное использование стеклянной упаковки для контакта с алкогольной продукцией и детским питанием [4]. Поскольку система сбора и вторичной переработки стеклянных отходов в Российской Федерации крайне неразвита, это означает, что использованная стеклянная тара и стеклобой в составе твердых бытовых отходов (ТБО) будут складированы на полигонах ТБО, что приведет к росту загрязнения окружающей среды неразлагающимся (время естественного разложения стекла – более 1000 лет) мусором. Хотя сбор и вторичная переработка стеклобоя и отходов стеклянной тары – это технологически хорошо проработанный вопрос и здесь определяющим фактором является отсутствие законодательного регулирования утилизирующей отрасли вообще и стекольной в частности и нерентабельности в настоящее время процессов сбора и сортировки стеклянных отходов. Технологий по переработке стекла в настоящее время существует множество. Предпочтение отдается технологиям, не оказывающим вредного воздействия на окружающую среду и не требующим больших энергетических затрат. Стекломасса, соответствующим образом переработанная, может быть использована для изготовления различных строительных и изоляционных материалов, как добавки к бетонам, для выпуска различных изделий, обладающих потребительскими свойствами [5-11], особенно с последующим декорированием [12]. Необходимо иметь в виду, что физико-химические свойства стеклобоя оказывают значительное влияние на качество и характеристики производимого из него стеклосодержащего материала. Одной из главных причин ненадлежащего качества полученной из стеклобоя стекломассы является значительное различие коэффициентов теплового расширения (КТР) его компонентов. Это может стать как результатом использования боя стекла с различным КТР от разных производителей, так и результатом включения металлических, керамических и органических остатков. Металлические включения, особенно из алюминия, обладающие восстановительными свойствами, восстанавливают кремний до металлического

состояния, образуя нерастворимые в стекломассе включения. Керамические включения при температуре плавления стекла 650-800°C также не растворяются в стекломассе. Органические остатки (пища, бумага, пластик) влияют на окислительно-восстановительные характеристики среды, влияя на прочностные, оптические и другие свойства полученного стекла [5]. Поскольку эндотермические реакции, связанные с формированием стекла, при его производстве из сырьевых материалов шихты уже пройдены, то энергозатраты на переработку стеклобоя оказываются существенно ниже. А термодинамически выгодная в нормальных условиях химическая коррозия стекломатериала в присутствии влаги протекает самопроизвольно, то вторичная переработка стеклобоя и отходов стеклянной тары становится целесообразной не только с позиций ресурсосбережения, но и экологической безопасности. В связи с вышеизложенным вопросы изучения степени влияния стеклобоя и бывшей в употреблении стеклотары на окружающую среду остаются актуальными, т.к. позволяют разработать практические рекомендации по минимизации вредного воздействия. Экспериментальная часть В данной работе для определения степени влияния стеклобоя и бывшей в употреблении стеклотары на окружающую среду было исследовано влияние тарного стеклобоя на pH водной вытяжки в зависимости от сорта и степени измельчения стекла. Для этого стекломой различного состава самых распространенных видов бутылок – из бесцветного, коричневого и зеленого стекла – измельчали до кусочков размером ≤ 1 мм, ≈ 3 мм, ≈ 9 мм, ≈ 15 мм и помещали в дистиллированную воду при комнатной температуре и потенциометрическим методом определяли pH водной вытяжки. Толщина стекла во всех образцах была примерно одинаковой, под размером кусочков стеклобоя подразумеваются линейные размеры примерно квадратных кусочков. Измерение pH проводилось через 1 сутки после помещения образцов в воду. Полученные экспериментальные данные приведены в Таблице 1 и Рис.1. Из приведенных данных видно, что, как и следовало ожидать, наибольшее влияние на pH водной вытяжки оказывает степень измельчения стекла - крупные кусочки 15 мм в указанный промежуток времени практически не влияли на pH среды, а мелкие ≤ 1 мм изменяли pH до значений 9-10. Это объясняется тем, что уменьшение размеров кусочков стекла приводит к увеличению площади поверхности взаимодействия компонентов стекла с водой, и указывает на предельно возможное защелачивание водной вытяжки, которое будет реализовано и с крупными кусочками, но в течение длительного времени.

Таблица 1 - Зависимость pH водной вытяжки от размера кусочков стеклобоя

Размер кусочков стеклобоя, мм	pH водной вытяжки тарного стеклобоя безцв	коричн	зелен
≤ 1	10,27	10,07	9,93
≈ 3	8,91	7,38	6,93
≈ 9	7,28	7,04	6,85
≈ 15	6,94	6,96	6,82

Таким образом, можно сделать вывод, что при длительном хранении стеклобоя и отходов стеклянной тары на полигонах ТБО в условиях воздействия атмосферных осадков выделение щелочи в окружающую среду будет

продолжаться вплоть до достижения предельного значения, например, $pH=10,27$ для безцветного стекла. Из приведенных данных также видно, что наименьшее влияние на pH водной вытяжки оказывает зеленая стеклотара. Особенно опасны с этой точки зрения несанкционированные свалки, а также бутылки, разбросанные в природе в местах отдыха людей. Затраты на ликвидацию таких свалок увеличиваются за счет необходимости проведения дополнительной рекультивации почв, а свойства почв в местах отдыха людей, в которых не предусмотрена регулярная уборка мусора, в дальней перспективе могут измениться на нежелательные для произрастания традиционных видов растений. Рис. 1 - Зависимость pH водной вытяжки от размеров кусочков стеклотары и сорта тарного стекла: 1-безцветное стекло, 2-коричневое стекло, 3-зеленое стекло. В связи с вышеизложенным, вопрос комплексной переработки стеклотары и отходов стеклянной тары актуален не только с точки зрения ресурсосбережения, сокращения энергозатрат на производство потребительской продукции, но и с точки зрения уменьшения негативного воздействия на окружающую среду хранения стеклотары и отходов стеклянной тары на полигонах ТБО. В последнем случае для уменьшения вымывания ионов натрия с поверхности стекла на полигонах складирования стеклотары необходимо предупредить попадание на них атмосферных осадков, т.е. хранить под навесами.