

УДК 504.064.4

ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М.

Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: galinrah@mail.ru

Проведен анализ производства полимеров и применения полимерных материалов с высокими физико-механическими свойствами. Описываются специфические свойства полимерных материалов. Существующая проблема захоронения твердых бытовых отходов решается путем переработки отходов полимерных материалов. Рассмотрены вопросы утилизации полимерных отходов и использования их в производстве материалов широкого ассортимента. Сделан анализ выбора технологических параметров переработки полимерных отходов: область использования получаемых из них изделий обусловлены их физико-химическими, механическими и технологическими свойствами, которые в значительной степени отличаются от тех же характеристик первичного полимера. Приведены основные методы вторичной переработки полимерных материалов. Предложены мероприятия, позволяющие решить проблемы, связанные с утилизацией полимерных отходов. Представлены характеристики свойств полиэтилена низкой плотности до и после старения в течение трёх месяцев и вторичного полиэтилена низкой плотности, полученного экструзией из состаренной плёнки. Исследованы причины изменения свойств, результатами которых может быть наличие гель-фракции во вторичных полиэтиленах низкой плотности, которая выполняет функцию активного наполнителя полимерной матрицы.

Ключевые слова: полимеры, отходы, утилизация

PROBLEMS OF RECYCLING POLYMER WASTES

Rakhimov M.A., Rakhimova G.M., Imanov E.M.

Karaganda state technical university, Karaganda, e-mail: galinrah@mail.ru

The analysis of polymer manufacture and application of polymeric materials with high physical and mechanical properties was conducted. The paper describes the specific properties of polymeric materials. The current problem of municipal solid waste disposal is solved by recycling plastics. The issues of recycling plastic wastes and their use in the manufacture of a wide range of materials are examined. The choice of technological treatment for plastic wastes is identified: the application area of products derived from wastes depends on their physical-chemical, mechanical and technological properties, which are largely different from those of the primary characteristics of the polymer. The basic methods of recycling plastics are shown. The measures for solving the problems associated with polymer waste handling and disposal are suggested. The properties characteristics of low-density polyethylene before and after aging for three months and of low-density secondary polyethylene, received by the extrusion of the aged film have been presented. The reasons of property changing, which may be the results of the gel fraction presence in the low density polyethylene, that performs the function of an active filler of a polyethylene matrix have been investigated.

Keywords: polymers, waste, disposal

Роль полимеров как конструкционных материалов проявляется с развитием строительства объектов химической промышленности, цветной металлургии, целлюлозно-бумажной и полиграфической промышленности, пищевой и многих других, связанных с использованием разнообразных агрессивных продуктов – органических и неорганических кислот, растворителей, щелочей.

Среди крупнейших потребителей полимерных материалов на одном из первых мест стоит строительная индустрия. Широкому применению полимерных материалов в строительстве способствуют не только высокая химическая стойкость, хорошие декоративные свойства многих из них, но и сравнительная простота применения, технологичность и другие свойства.

В связи с этим в самых разнообразных отраслях промышленности все ошутимей сказывается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью.

Успехи химии в области синтеза полимеров открывают практически неограниченные возможности для изготовления материалов с самыми разнообразными свойствами. Открытие новых способов синтеза и модифицирования полимеров позволяет получать новые виды мономеров и олигомеров, сополимеров – блоксополимеров и привитых сополимеров.

В то же время необходимо отметить, что полимерные материалы, и в том числе синтетические смолы, еще сравнительно дороги и дефицитны.

Поэтому в настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.

Вместе с тем решение вопросов, связанных с охраной окружающей среды, требует значительных капитальных вложений.

Стоимость обработки и уничтожения отходов пластмасс примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных и почти в три раза – на уничтожение бытовых отходов. Это связано со специфическими особенностями пластмасс, значительно затрудняющими или делающими непригодными известные методы уничтожения твёрдых отходов.

Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырьё (прежде всего нефть) и электроэнергию [2, 5].

С каждым годом количество полимерных отходов растёт, а процент их использования до сих пор мал [3].

Учитывая специфические свойства полимерных материалов (они не подвергаются гниению, коррозии), проблема их утилизации носит прежде всего экологический характер. Общий объём захоронения твёрдых бытовых отходов составляет около 4 млн т в год. От общего уровня отходов перерабатываются только 5...7% их массы. По данным на 1998 г. в усреднённом составе твёрдых бытовых отходов, поставляемых на захоронение, 8% составляет пластмасса, т.е. 320 тыс. т в год.

Рассмотрим основные методы вторичной переработки наиболее распространённых полимерных материалов.

Полиолефины (ПО) – самый многотоннажный вид термопластов. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности, транспорта и в сельском хозяйстве. К полиолефинам относятся полиэтилен высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП), полипропилен (ПП).

Наиболее эффективным способом утилизации отходов ПО является их повтор-

ное использование. Ресурсы вторичных ПО велики: только отходы потребления ПЭНП в 1995 г. достигли 2 млн т. Использование вторичных термопластов вообще и ПО в частности позволяет увеличить степень удовлетворения в них на 15...20%.

Способы переработки отходов ПО зависят от марки полимера и их происхождения. Наиболее просто перерабатываются технологические отходы, т.е. отходы производства, которые не подверглись интенсивному световому воздействию в процессе эксплуатации. Не требуют сложных методов подготовки и отходы потребления из ПЭВП и ПП, так как, с одной стороны, изделия, изготавливаемые из этих полимеров, также не претерпевают значительных воздействий вследствие своей конструкции и назначения (толстостенные детали, тара, фурнитура и т.д.), а с другой стороны – исходные полимеры более устойчивы к воздействию атмосферных факторов, чем ПЭНП. Такие отходы перед повторным использованием нуждаются только в измельчении и гранулировании [1].

Выбор технологических параметров переработки отходов ПО и областей использования получаемых из них изделий обусловлен их физико-химическими, механическими и технологическими свойствами, которые в значительной степени отличаются от тех же характеристик первичного полимера [2].

Характеристики свойств ПЭНП до и после старения в течение трёх месяцев и вторичного полиэтилена низкой плотности (ВПЭНП), полученного экструзией из состаренной плёнки, приведены в таблице.

Характеристики свойств ПЭНП и ВПЭНП до и после старения

Характеристики	ПЭНП		ВПЭНП
	Исходный	После эксплуатации	Экструзионный
Содержание групп С–О, моль	0,1	1,6	1,6
Содержание низкомолекулярных продуктов, %	0,1	6,2	6,2
Содержание геля, %	0	20	20
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	15,5	11,4	10
Относительное удлинение при разрыве, %	490	17	125
Стойкость к растрескиванию, ч	8	–	1
Светостойкость, сут	90	–	50

Характер изменения физико-механических характеристик для ПЭНП и ВПЭНП неодинаков: у первичного полимера наблюдается монотонное снижение прочности и относительного удлинения, которые составляют 30 и 70% соответственно после старения в течение 5 месяцев. Для

вторичного ПЭНП характер изменения этих показателей несколько отличается: разрушающее напряжение практически не изменяется, а относительное удлинение уменьшается на 90%. Причиной этого может быть наличие гелевой фракции во ВПЭНП, которая выполняет функцию активного

наполнителя полимерной матрицы. Наличие такого «наполнителя» – причина появления значительных напряжений, следствием чего является повышение хрупкости материала, резкое снижение относительного удлинения (вплоть до 10% от значений для первичного ПЭ), стойкости к растрескиванию, прочности при растяжении (10...15 МПа), эластичности; повышение жёсткости.

В ПЭ при старении происходит не только накопление кислородосодержащих групп, в том числе кетонных, и низкомолекулярных продуктов, но и значительное снижение физико-механических характеристик, которые не восстанавливаются после вторичной переработки состаренной полиолефиновой плёнки.

Структурно-химические превращения в ВПЭНП происходят в основном в аморфной фазе. Это приводит к ослаблению межфазной границы в полимере, в результате чего материал теряет прочность, становится хрупким, ломким и подверженным дальнейшему старению как при повторной переработке в изделия, так и при эксплуатации таких изделий, которые характеризуются низкими физико-механическими показателями и сроком службы.

Для оценки оптимальных режимов переработки вторичного полиэтиленового сырья большое значение имеют его реологические характеристики. Для ВПЭНП характерна низкая текучесть при малых напряжениях сдвига, которая повышается при увеличении напряжения, причём рост текучести для ВПЭ больше, чем для первичного. Причиной этого является наличие геля во ВПЭНП, который значительно повышает энергию активации вязкого течения полимера. Текучесть можно регулировать, также изменяя температуру при переработке – с увеличением температуры текучесть расплава увеличивается.

Итак, во вторичную переработку поступает материал, предыстория которого оказывает весьма существенное влияние на его физико-механические и технологические свойства. В процессе вторичной переработки полимер подвергается дополнительным механохимическим и термоокислительным воздействиям, причём изменение его свойств зависит от кратности переработки.

При исследовании влияния кратности переработки на свойства получаемых изделий показано, что 3–5-кратная переработка оказывает незначительное влияние (гораздо меньше, чем первичная). Заметное снижение прочности начинается при 5–10-кратной переработке.

Из всего сказанного выше следует, что вторичное ПО сырьё следует подвергать

модификации с целью улучшения качества и повышения срока службы изделий из него.

Отходы полистирола (ПС) накапливаются в виде вышедших из употребления изделий из ПС и его сополимеров (хлебницы, вазы, сырницы, различная посуда, решётки, банки, вешалки, облицовочные листы, детали торгового и лабораторного оборудования и т.д.), а также в виде промышленных (технологических) отходов ПС общего назначения, ударопрочного ПС (УПС) и его сополимеров.

Вторичное использование полистирольных пластиков может идти по следующим путям: утилизация сильно загрязнённых промышленных отходов; утилизация технологических отходов УПС и акрилонитрилбутадиенстирольного пластика (АБС-пластика) методами литья под давлением, экструзии и прессования; утилизация изношенных изделий; утилизация отходов пенополистирола (ППС); утилизация смешанных отходов.

Сильно загрязнённые промышленные отходы образуются в производстве ПС и полистирольных пластиков при чистке реакторов, экструдеров и технологических линий в виде кусков различной величины и формы. Эти отходы вследствие загрязнённости, неоднородности и низкого качества в основном уничтожают путём сжигания. Возможна их утилизация деструкцией, с использованием получаемых жидких продуктов в качестве топлива.

Возможность присоединения к бензольному кольцу полистирола ионогенных групп позволяет получать на его основе иониты.

Растворимость полимера в процессе переработки и эксплуатации также не меняется. Поэтому для получения механически прочных ионитов можно применять технологические отходы и изношенные полистирольные изделия, молекулярную массу которых путём термической деструкции доводят до значений, которые требуются по условиям синтеза ионитов (40...50 тыс.). Последующее хлорметилирование полученных продуктов приводит к появлению соединений, растворимых в воде, что свидетельствует о возможности использования вторичного полистирольного сырья для получения растворимых полиэлектролитов.

Технологические отходы ПС (так же, как и ПО) по своим физико-механическим и технологическим свойствам не отличаются от первичного сырья. Эти отходы являются возвратными и в основном используются на тех предприятиях, где они образуются. Их можно добавлять к первичному ПС или использовать в качестве самостоятельного сырья при производстве различных изделий.

Значительное количество технологических отходов (до 50%) образуется

в процессе переработки полистирольных пластиков литъём под давлением, экструзией и вакуум-формованием, возврат которых в технологические процессы переработки позволяет значительно повысить эффективность использования полимерных материалов и создавать безотходные производства в промышленности переработки пластмасс.

В данный момент из-за массового потребления напитков в упаковке из полиэтилен-терефталатовых бутылок (ПЭТ-бутылок) на полигонах твёрдых бытовых отходов накопилось по некоторым оценкам более 2 млн т использованной пластиковой тары, являющейся ценным химическим сырьём.

Взрывной рост производства бутылочных преформ, повышение мировых цен на нефть и, соответственно, на первичный ПЭТ повлияли на активное формирование рынка по переработке использованных ПЭТ-бутылок.

Существует несколько методов переработки использованных бутылок. Одной из интересных методик является глубокая химическая переработка вторичного ПЭТ с получением диметилтерефталата в процессе метанолиза или терефталевой кислоты и этиленгликоля в ряде гидролитических процессов. Однако такие способы переработки имеют существенный недостаток – дороговизна процесса деполимеризации. Поэтому в настоящее время чаще применяются довольно известные и распространённые механохимические способы переработки, в процессе которых конечные изделия формируются из расплава полимера.

Разработан значительный ассортиментный ряд изделий, получаемых из вторичного бутылочного полиэтилентерефталата. Очищенные ПЭТ-хлопья можно непосредственно использовать для изготовления широкого ассортимента строительных материалов: кровельных; плёнок и листов (окрашенных, металлизированных); литевых изделий конструкционного назначения и др.

Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. Однако решение невозможно без организации сбора, сортировки и первичной обработки амортизированных материалов и изделий; без разработки системы цен на вторичное сырьё, стимулирующих предприятия к их переработке; без создания эффективных способов переработки вторичного полимерного сырья, а также методов его модификации с целью повышения качества; без создания специального

оборудования для его переработки; без разработки номенклатуры изделий, выпускаемых из вторичного полимерного сырья. Еще больше повышает актуальность применения модификаторов возможность утилизировать многотоннажные неорганические отходы производства. Особая роль в этом плане принадлежит ультрадисперсным наполнителям, содержащим кремнезем [6].

В настоящее время наиболее приемлемой является вторичная переработка отходов полимерных материалов механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов [4].

Список литературы

1. Бобович Б.Б. Утилизация отходов полимеров: учеб. пособие. – М., 1998. – 62 с.
2. Клинов А.С., Беляев П.С. и др. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов. – Тамбов: ТГТУ, 2010. – 100 с.
3. Лобачев Г.К., Желтобрюхов В.Ф. и др. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика: учеб. пособие. – Волгоград, 1999. – 180 с.
4. Овчинникова Г.П. Рециклинг вторичных полимеров: учеб. пособие. – Саратов, 2000. – С. 21.
5. Одесс В.И. Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования. – М., 1988. – 15 с.
6. Ткач Е.В., Рахимов М.А., Тоимбаева Б.М., Рахимова Г.М. Влияние органоминерального модификатора на физико-механические и деформативные свойства бетона // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3 (часть 2). – С. 428–431.

References

1. Bobovich B.B. Utilizatsiya otkhodov polimerov. M., 1998. 62 p.
2. Klinkov A.S., Belyayev P.S. Utilizatsiya i vtorichnaya pererabotka tary i upakovki iz polimernykh materialov. Tambov: TGTU, 2010. 100 p.
3. Lobachev G.K., Zheltobryukhov V.F. Vtorichnyye resursy: problemy, perspektivy, tekhnologiya, ekonomika. Volgograd, 1999. 180 p.
4. Ovchinnikova G.P. Retsikling vtorichnykh polimerov. Saratov, 2000. pp. 21.
5. Odess V.I. Vtorichnyye resursy: khozyaystvennyy mekhanizm ispolzovaniya. M., 1988. 15 p.
6. Tkach E.V., Rakhimov M.A., Toimbaeva B.M., Rakhimova G.M. *Fundamentalnie issledovaniya*, 2012, no. 3 (part 2), pp. 428–431.

Рецензенты:

Жакулин А.С., д.т.н., профессор Карагандинского государственного технического университета, г. Караганда;

Байджанов Д.О., д.т.н., профессор Карагандинского государственного технического университета, г. Караганда.

Работа поступила в редакцию 21.05.2014.