

УДК 678.028

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ершова О.В., Чупрова Л.В.

*ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru*

В статье представлено решение проблемы утилизации отходов полимерной упаковки. Рассмотрена возможность получения композиционного материала на основе вторичного полиэтилена низкого давления и техногенного минерального сырья. Рентгеноспектральным методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определён химический и фракционный состав исходных компонентов и композита. Определены реологические характеристики расплава вторичного полимера и установлена температура его переработки. Для получения композитов выбрана технология прессования. Определены основные эксплуатационные характеристики композиционного материала: плотность, радиационная и химическая безопасность, теплопроводность. Установлено, что композит соответствует установленным требованиям безопасности, обладает хорошей стойкостью к воздействию влаги и агрессивных сред, имеет низкую плотность, что позволяет сделать вывод о целесообразности производства данного композиционного материала.

Ключевые слова: полимеры, полимерная упаковка, полимерные отходы, утилизация, вторичная переработка, композиционный материал, полиэтилен низкого давления, минеральный наполнитель

SOLUTION OF THE PROBLEM OF RECYCLING OF POLYMERIC MATERIALS

Ershova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

In article the problem resolution of waste recycling of plastic packaging is provided. The possibility of receipt of composite material on the basis of secondary polyethylene of low pressure and technogenic mineral raw materials is considered. The X-ray spectral method and method of the differential scanning calorimetry and the thermogravimetric analysis determined chemical and fractional composition of initial components and a composite. Rheological characteristics of fusion of secondary polymer are determined and temperature of its conversion is established. For receipt of composites the technology of pressing is chosen. The main operational characteristics of composite material are determined: density, radiation and chemical safety, heat conductivity. It is established that the composite conforms to the established safety requirements, has good resistance to impact of moisture and hostile environment, has low density that allows to draw a conclusion on feasibility of production of this composite material.

Keywords: polymers, plastic packaging, polymer waste, recycling, recycling, composite material, low-pressure polyethylene, mineral filler

В настоящее время упаковочная промышленность в России является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей. Ее развитие стимулируется постоянно повышающимся спросом на современные упаковочные материалы. Среди большого многообразия используемых упаковочных материалов полимеры занимают одно из ведущих мест. Доля их использования составляет в среднем 25 % общего потребления.

По прогнозам экспертов, в ближайшие десять лет производство и потребление полимерных материалов в России будет расти опережающими темпами по сравнению с темпами роста промышленного производства. Это приведет к дальнейшему обострению экологических проблем, обусловленных ростом количества полимерных отходов [1, 5, 9, 12].

Полимерные отходы утилизируют различными методами: сжигание, захоронение и рециклинг [10, 11]. Наиболее перспективным направлением утилизации полимерных отходов является их вторичная переработка, которая успешно реализуется в таких

странах как США, Канада, Япония, Германия, Великобритания, Франция и др. Объемы утилизации отходов в России находятся на достаточно низком уровне [1, 6]. В целом только 3 % всех отходов перерабатывается промышленными методами, остальные вывозятся на полигоны или сжигаются.

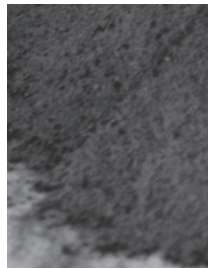
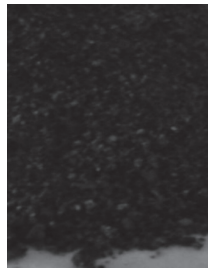



Использование вторичных пластмасс в качестве новой ресурсной базы – одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире [3, 8, 13]. Для России оно является достаточно новым.

Цель исследования: изучение возможности получения композиционного материала на основе вторичного полиэтилена низкого давления и минеральных техногенных отходов.

В качестве исследуемого материала использованы зола и золошлак Южноуральской ГРЭС, доменный шлак ОАО ММК, вторичный ПЭНД, композиционный материал, состоящий из полимерной матрицы и минеральных наполнителей (табл. 1).

Таблица 1

Объекты исследования

Зола уноса Южно-уральской ГРЭС	Золошлак Южно-уральской ГРЭС	Доменный шлак ММК	Вторичный ПЭ	Полученный композит
				

Лабораторное исследование проводилось с помощью рентгеноспектрального метода, а также метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа было проведено исследование образцов вторичного полимера для установления состава материала и температуры деструкции компонентов пластика (рисунок).

По количеству пиков на ТГ-кривой можно судить о количестве компонентов в пластике. Их число – два, т.е. вторичный полимер изначально представляет собой сложную систему, состоящую из различных компонентов. Максимальный пик ТГ-кривой – 89,51% соответствует деструкции основного компонента смеси – ПЭ. Температура деструкции вторичного ПЭ равна 419,6 °С. Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре 419,6 °С.

Остаточная масса образца по достижении температуры в 599,7 °С – 0,54% соответствует содержанию в ПЭ незначительных минеральных добавок.

На основе полученных данных установлено, что образцы полиэтилена низкого давления (ПЭНД) состоят из двух компонентов: полимерная составляющая – 99% и минеральные добавки – 0,54%; температура деструкции полимера – 419,6 °С; температура переработки – 175–245 °С.

Для определения химического состава наполнителя был использован рентгеноспектральный метод. Установлено, что зола уноса и золошлак Южноуральской ГРЭС схожи по составу и содержат до 85% оксидов кремния, алюминия и железа. Доменный шлак в основном состоит из оксидов кальция, кремния и алюминия. Оксидов железа в нем почти не содержится.

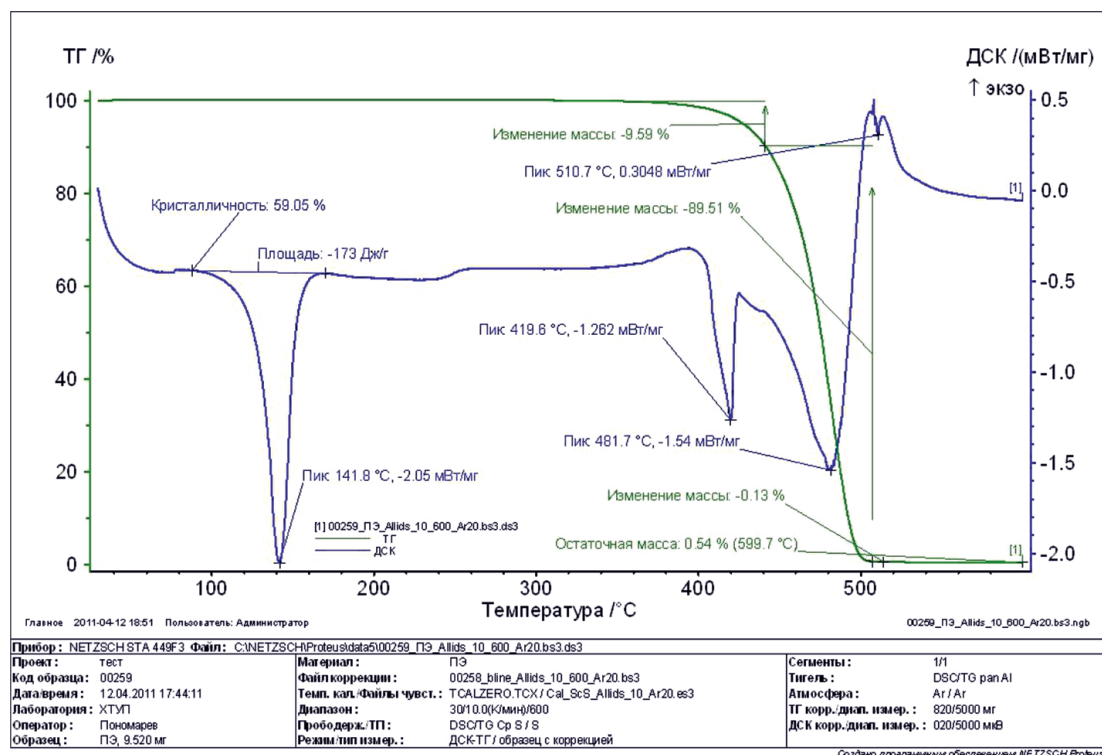
Определение фракционного состава минеральных наполнителей позволило установить, что наибольшей однородностью (более 90%) обладает зола уноса с преобладающей фракцией частиц менее 0,25 мм. Частицы золошлака и доменного шлака неоднородны и не имеют преобладающей фракции.

Для получения композита использовали суспензионный метод и метод прессования из расплава полимера [2].

В ходе работы от получения композита суспензионным методом решено было отказаться по следующим причинам: экологическая опасность производства (использование сильных кислот), экономическая нецелесообразность (использование дорогих растворителей), ухудшение свойств материала (в ходе процесса растворения) и сложность получения подходящей качественной поверхности композиционного материала.

В связи с отказом от суспензионного метода, для изготовления образцов композита был выбран метод прессования. В лабораторных условиях образцы композита были получены с помощью специально разработанной пресс-формы, погружаемой в печь с заранее установленной температурой.

Температура процесса и необходимое давление были установлены экспериментально во время испытаний на приборе ИИРТ-5 при определении показателя текучести расплава (ПТР) вторичного ПЭНД. Температура плавления установлена 190 °С. Именно при заданном температурном режиме возможно получить расплав с приемлемым значением ПТР и отсутствием следов термодеструкции в течение достаточного времени. В качестве вспенивателя использован вспенивающий агент ЧХЗ-21 (диамид азодикарбоновой кислоты). Использование химических вспенивателей позволяет уменьшить плотность и вес изделий, увеличить тепло- и звукоизолирующие характеристики полимеров, а также снизить стоимость материала [7].



ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПЭ

Таблица 2

Плотность полученных композиционных материалов

Состав композита	ПЭНД без наполнителя	ПЭНД + зола уноса 20%	ПЭНД + доменный шлак 25%	ПЭНД + золошлак, 30%
Плотность, г/см ³	0,919–0,973	0,851	0,806	0,984

В ходе исследования были получены образцы с различным процентным соотношением наполнителя, полимера и вспенивателя. Образцы, содержащие больше 20% золы уноса, 25% доменного шлака и 30% золошлака, получались с пустотами внутри образцов, происходило оседание наполнителя или неполное вспенивание. Образцы, содержащие меньше 20% золы уноса, 25% доменного шлака и 30% золошлака, отличались тем, что наполнитель неравномерно распределялся в структуре композита, создавал рыхлую, неравномерную поверхность, что ухудшало эксплуатационные характеристики получаемых композиционных материалов. В результате были выбраны образцы композитов, содержащие в качестве наполнителей 20% золы уноса или 25% доменного шлака или 30% золошлака. Данные количества минеральных наполнителей позволяют получать образцы композиционных материалов

с равномерной структурой, равномерным вспениванием и распределением вспенивателя и наполнителя в структуре образца, без пустот внутри материала.

Были определены важнейшие эксплуатационные характеристики полученного композиционного материала, такие как плотность, радиационная и химическая безопасность, теплопроводность [4, 14, 15].

Плотность материала определялась согласно ГОСТ 15139-69. Полученные результаты представлены в табл. 2.

При определении радиационной безопасности экспериментальных образцов мощность дозы рентгеновского излучения на поверхности проб проверялась дозиметром-радиометром ДКС-96. По результатам радиационного контроля превышение норм радиационной безопасности, регламентированных СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99/2009), СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные

правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОБ-99/2010), не выявлено.

Угрозу для жизни и здоровья человека представляет выделение химически активных агрессивных веществ, наличие которых выявлялось по изменению рН дистиллированной воды после контакта с образцом композита.

Результаты эксперимента показали, что после контакта дистиллированной воды с композитом, содержащим различные виды наполнителей с различной концентрацией, не приводит к резкому изменению рН. Существует возможность обеспечить некоторую буферность композита, т.е. постоянство его рН при изменяющихся условиях, при подборе оптимальной концентрации наполнителя для конкретных условий его эксплуатации.

Теплопроводность определялась согласно ГОСТ 7076 на приборе ИТП – МГ4. По результатам исследования сделан вывод о том, что величина коэффициента теплопроводности зависит от вида наполнителя композиционного материала. Наименьший коэффициент теплопроводности имеет композит, наполненный доменным шлаком (0,093 Вт/м·К), что свидетельствует о его хороших теплоизоляционных свойствах, по сравнению с другими композитами.

Заключение

В работе получены композиционные материалы на основе отходов полимерной упаковки (полиэтилен низкого давления) и техногенного минерального наполнителя (доменный шлак, золошлак и зола уноса электростанций).

В ходе получения композиционных материалов установлены химический и фракционный состав исходных компонентов, определены реологические характеристики расплава вторичного ПЭНД и установлена температура его переработки (190 °С). Для получения композитов выбрана технология прессования.

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальными эксплуатационными характеристиками обладает композит с доменным шлаком в качестве наполнителя при его концентрации 25% при добавлении 4% вспенивателя ЧХЗ-21. Такой композит соответствует основным установленным требованиям безопасности, обладает хорошей стойкостью к воздействию влаги и агрессивных сред, имеет низкую плотность.

На основании проведенных исследований полученные композиционные материалы можно применять в конструкциях междуэтажных перекрытий (конструкция

«плавающий пол»), что обеспечит надежную вибро- и звукоизоляцию; для отражающей теплоизоляции в конструкциях бань и саун; в качестве гидроизоляции перегородок, стен, упаковки различных изделий, подложки под паркет, доску, ламинат.

Список литературы

1. Белова М.С. Проблемы утилизации упаковочных материалов в России и за рубежом [Текст] / М.С. Белова, О.А. Легонькова // Пищевая промышленность. – 2011. – № 6. – С. 26–28 : ил.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Епиколонов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – Химия. 1990. – 238 с.
3. Вторичная переработка пластмасс / Ф.Ла Мантия (ред.); пер. с англ. Под ред. Заикова Г.И. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
4. Ершова О.В., Гукова В.А., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Моделирование процесса получения композиционного материала на основе отходов упаковки // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–11. – С. 2328–2332.
5. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12–3. – С. 487–491.
6. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
7. Клемпнер, Д., Полимерные пены. Технологии вспенивания: пер. с англ. / Д.Клемпнер, В.Сендиджаревич; Под ред. А.М.Чеботаря. – СПб: Профессия, 2009. – 600 с.
8. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов / Д.Л. Полушкин и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 76–82.
9. Пономарёва В.Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В.Т. Пономарёва, Н.Н. Лихачёва, З.А. Ткачик // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 44–48.
10. Стефанов С. Современный подход к проблеме упаковочных отходов в Болгарии: деньги для мусора и деньги от мусора // Тара и упаковка. – 2008. – № 5. – С. 22–25.
11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.
12. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=1420>.
13. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика / Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.
14. Choy, October 1977. Thermal conductivity of polymers // Review Article Polymer, Volume 18, Issue 10. – P. 984–1004.
15. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna, 2014. – P. 144–151.

References

1. Belova M.S. Problemy utilizacii upakovocnyh materialov v Rossii i za rubezhom [Tekst] / M.S. Belova, O.A. Legonkova // Pishhevaya promyshlennost. 2011. no. 6. pp. 26–28: il.

2. Berlin A.A., Volfson S.A., Oshmjn V.G., Epikolonov N.S. Principy sozdaniya kompozicionnyh polimernyh materialov. Himija. 1990. 238 p.
3. Vtorichnaja pererabotka plastmass / F.La Mantija (red.); per. s angl. Pod red. Zaikova G.I. SPb.: Professija, 2006. 400 p.
4. Ershova O.V., Gukova V.A., Chuprova L.V., Mishurina O.A., Mullina Je.R. Modelirovanie processa poluchenija kompozicionnogo materiala na osnove othodov upakovki // Fundamentalnye issledovanija. 2015. no. 2–11. pp. 2328–2332.
5. Ershova O.V., Mullina Je.R., Chuprova L.V., Mishurina O.A., Bodjan L.A. Izuchenie vlijanija sostava neorganicheskogo napolnitelja na fiziko-himicheskie svojstva polimernogo kompozicionnogo materiala // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 12–3. pp. 487–491.
6. Ershova O.V., Chuprova L.V., Mullina Je.R., Mishurina O.V. Issledovanie zavisimosti svojstv drevesno-polimernyh kompozitov ot himicheskogo sostava matricy // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2014. no. 2; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
7. Klempner D., Polimernye peny. Tehnologii vspenivaniya: per. s angl. / D. Klempner, V. Sendidzharevich; Pod red. A.M. Chebotarja. SPb.: Professija, 2009. 600 p.
8. Novaja tehnologija vtorichnoj pererabotki i utilizacii plenocnyh polimernyh materialov / D.L. Polushkin i dr. // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2006. T. 12, no. 1A. pp. 76–82.
9. Ponomarjova V.T. Ispolzovanie plastmassovyh othodov za rubezhom / V.T. Ponomarjova, N.N. Lihachjova, Z.A. Tkachik // Plasticheskie massy. 2002. no. 5. pp. 44–48.
10. Stefanov S. Sovremennij podhod k probleme upakovocnyh othodov v Bolgarii: dengi dlja musora i dengi ot musora // Tara i upakovka. 2008. no. 5. pp. 22–25.
11. Chuprova L.V., Mullina Je.R. Tehnologicheskie osobennosti proizvodstva upakovki iz vtorichnogo polijetilenterefalata (PJeT) // Molodoj uchjonyj. 2013. no. 5. pp. 123–125.
12. Chuprova L.V., Mullina Je.R., Mishurina O.V., Ershova O.V. Issledovanie vozmozhnosti poluchenija kompozicionnyh materialov na osnove vtorichnyh polimerov // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2014. no. 4; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=1420>.
13. Shajers Dzh. Recikling plastmass: nauka, tehnologii, praktika / Per s angl. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2012. 640 p.
14. Choy, October 1977. Thermal conductivity of polymers // Review Article Polymer, Volume 18, Issue 10, pp. 98–1004.
15. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // V sbornike: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. 2014. pp. 144–151.