

5. Отходы полимерных материалов

5.1 Переработка отходов полимерных материалов

Рациональное потребление материальных ресурсов является в настоящее время одним из важнейших рычагов в развитии экономики. Однако, наряду с этим, экологические и социальные аспекты играют в ее развитии все бóльшую роль. Охрана окружающей среды сегодня представляет глобальную международную проблему. В этой связи использование разнообразных отходов жизнедеятельности человечества, объемы которых непрерывно растут, становится одной из актуальных задач. Наиболее остро стоит проблема утилизации отходов полимерных материалов, так как ввиду своих специфических свойств полимерные материалы практически не разлагаются, тем самым нанося огромный вред окружающей среде. Опыт европейских стран требует от производителей выполнения директивы (Dir 94/62/EC); измененной и дополненной в 2009 г. [1], которая регулирует отношения в сфере упаковки, утилизации и переработки отходов упаковки. В России на сегодняшний день, по поручению Президента РФ № Пр-2138 от 10.08.2012 ведется активное обсуждение и рассмотрение проекта Федерального закона № 584399-5 «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления». Следует отметить, что в развитых странах сжигается лишь та часть твердых бытовых отходов (ТБО), которая не пригодна для вторичной переработки, но это явление в последние годы имеет тенденцию к значительному снижению. Кроме диоксинового загрязнения противники сжигания мусора приводят такие аргументы против мусоросжигательных заводов:

- мусоросжигание не только не способствует развитию рециклинговых систем, а наоборот, не заинтересовано в них;
- заводы не уничтожают отходы окончательно. Шлаки и пепел от мусоросжигания (около 30 % начальной массы ТБО), все равно должны быть захоронены на полигонах.

В резолюции заседания круглого стола «Условия эффективной реализации расширенной ответственности производителя за утилизацию отходов упаковки» прошедшего 12 сентября 2012 г. в г. Москве, в Торгово-промышленной палате РФ выдвинуто положение: «Существующий подход к организации процесса обращения с отходами упаковки приводит к тому, что значительная их часть попадает на свалки (полигоны). Ценные в сырьевом отношении отходы используются в промышленных масштабах как вторичные ресурсы крайне слабо».

Таким образом, ни захоронение, ни сжигание не решают проблему накопления и эффективного использования полимерных отходов, а лишь переводят ее в новое, опасное и труднопредсказуемое русло. В связи с этим, перспективными становятся технологии, способные вторично использовать образующиеся отходы в производственном цикле. Существующие подобные технологии переработки отходов термопластов включают в себя множество вспомогательных и энергоемких операций: измельчение, мойку, сушку, что требует значительных энергетических и трудовых затрат, увеличения производственных площадей, существенных капитальных вложений и приводит, в конечном итоге, к увеличению себестоимости продукции.

В России вопрос о повторной переработке полимеров актуален, поскольку в стране традиционно существует дефицит дешевого полимерного сырья. По итогам Международной конференции «Сырьевой вектор развития полимерного бизнеса» (г. Москва, 12 апреля 2011 г.), начиная с 2000 г. спрос превысил предложение в среднем на 25,4 %; при этом доля импорта на рынке составила порядка 36,4 %.

Таким образом, цель настоящего исследования может быть сформулирована как разработка непрерывного технологического процесса переработки широкого класса отходов полимерных материалов, позволяющего исключить из технологической цепочки дробление и сушку перерабатываемого материала.

Разработанный технологический процесс (рис. 1) вторичной переработки отходов термопластов по непрерывной технологии осуществляется следующим образом: отходы с содержанием посторонних примесей не более 5 % поступают на участок сортировки отходов 1, в процессе которой из них удаляют случайные инородные включения и выбраковывают сильно загрязненные куски.

Подготовленные таким образом отходы полимеров, непрерывно загружаются через загрузочный бункер на рабочие поверхности валково-шнекового агрегата 2. Под действием температуры происходит плавление отходов, удаление летучих компонентов, пластикация и транспортировка материала по направлению к загрузочной зоне, где расплав продавливается через загрузочное отверстие и, захватываясь витками шнека, транспортируется в сторону формующей головки. На выходе из формующей головки полученные прутки (стренги) заданного сечения, режутся ножом 4, после чего гранулы собираются в емкости 5.

Для осуществления разработанного технологического процесса вторичной переработки отходов полимерных материалов спроектирована и изготовлена экспериментальная установка.

Экспериментальная установка представляет собой горизонтально расположенные полые валки 1, 2 диаметром 80 мм и рабочей длиной 200 мм. При этом передний валок 1 является подвижным (число оборотов валка от 0 до 30 об/мин), а задний валок 2 неподвижным. В заднем валке имеется загрузочное окно 5, расположенное в зоне максимального давления вальцуемого полимера под углом, равным углу подъема винтовой нарезки шнека. Внутри неподвижного валка установлен шнек 3, привод которого осуществляется от электродвигателя 8. Шнек 3 осуществляет захват материала, дополнительную гомогенизацию, транспортировку и создание давления перед формующей головкой.

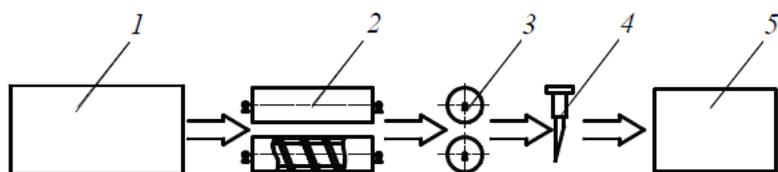


Рисунок 1. Схема технологического процесса вторичной переработки отходов термопластов: 1-участок сортировки отходов, 2-шнековый агрегат; 3-тянущее устройство; 4-нож; 5-емкость для гранул.

Проведенные исследования показали работоспособность данной конструкции возможность переработки по данной технологии не только пленочных отходов термопластов производственного и общественного потребления, но и различных технологических отходов термопластов.

В качестве объекта исследования выбран ВПВД, в связи с тем, что рынок производства и потребления данного полимера развивается наиболее быстрыми темпами по сравнению с остальными, что соответственно приводит к увеличению роста образующихся отходов полимера. В процессе проведения предварительных испытаний установлено, что поскольку процесс переработки отходов термопластичных полимерных материалов на валково-шнековом агрегате является совмещенным, то его можно условно разделить на две стадии:

- переработка на валковом оборудовании с одним неподвижным валком;
- переработка экструзией.

Таким образом, в целях снижения числа параметров, влияющих на качественные показатели вторичного гранулята, необходимо оценить степень воздействия на перерабатываемый материал как со стороны валкового, так и со стороны экструзионного оборудования.

По результатам исследований построены графические зависимости, которые позволили сделать следующие выводы:

- наблюдаются изменения прочностных свойств вторичного материала при различной частоте вращения валка вальцов. Это вызвано тем, что основное сдвиговое воздействие на материал со стороны рабочих органов

технологического оборудования в процессе вторичной переработки происходит в процессе течения расплава полимера в зоне межвалкового зазора;

– изменение частоты вращения шнека при постоянной частоте вращения вала вальцов не вносит существенного влияния на величину показателя прочности при разрыве получаемого вторичного термопластичного материала, что является следствием недостаточной величины сдвиговой деформации, возникающей в межвитковом пространстве шнека.

В связи с этими заключениями, дальнейшие эксперименты проводили при одной постоянной частоте вращения шнека $n_{ш} = 56$ об/мин.

На установке проведены экспериментальные исследования, цель которых заключалась в установлении зависимостей между технологическими параметрами процесса (частота вращения вала $n_{в}$, частота вращения шнека $n_{ш}$) и физико-механическими показателями получаемого гранулята (предел прочности σ_r и относительное удлинение при разрыве ε).

Полученные в процессе переработки гранулы подвергались испытаниям по определению физико-механических показателей по ГОСТ 11262–80*, ПТР по ГОСТ 11645–73, а также определения золь-гель фракции.

В результате получены графические зависимости, представленные на рис. 2. Анализ зависимостей позволяет сделать следующие выводы: с увеличением числа оборотов вала прочностные характеристики материала увеличиваются, что является следствием структурирования материала в процессе переработки. Максимальное упрочнение материала наблюдается при $n_{в} = 25$ об/мин.

При дальнейшем увеличении частоты вращения вала наблюдается возрастание сдвиговых деформаций в межвалковом зазоре, что приводит к разрыву межмолекулярных связей и снижению прочностных характеристик соответственно.

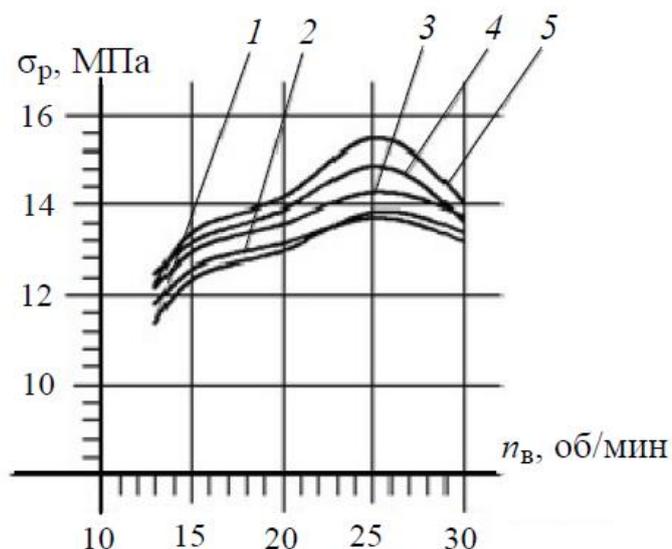


Рисунок 2. Зависимость прочности при разрыве от частоты вращения валка при различной частоте вращения шнека

При этом во вторичном материале образуется нерастворимая гелевая фракция, которая в данном случае выполняет функцию активного наполнителя полимерной матрицы, что, с одной стороны, приводит к увеличению прочности, но в то же время является причиной появления значительных внутренних напряжений, следствием чего является повышение хрупкости материала и снижение относительного удлинения.

В работе проведены также экспериментальные исследования с отходами других термопластичных полимерных материалов ВПНД вторичный полипропилен, ВПС, которые широко используются в производстве упаковки. Анализируя экспериментальные зависимости можно сделать вывод, что характер изменения физико-механических показателей и показателя текучести расплава от частоты вращения валка при переработке ВПНД, ВПП, ВПС аналогичен зависимостям для ВПВД.

В ходе проведения экспериментальных исследований анализировались значения удельной мощности затрачиваемой на производство 1 кг продукции, и проводилось сравнение с имеющимися технологиями по переработке отходов полимеров. Результаты сравнения приведены в таблице.

Таким образом, использование разработанной технологии позволяет проводить утилизацию отходов полимерной тары и упаковки. Валково-шнековый агрегат может быть установлен в любом месте скопления отходов, поскольку не предполагает использования сложных технических и технологических узлов. Между тем, исключение стадий дробления (что является достаточно трудоемким и энергоемким процессами для отходов упаковочного полимерного материала) и сушки приводит к снижению энергозатрат и, следовательно, к уменьшению себестоимости получаемого вторичного материала, который может быть использован для получения изделий технического назначения.

5.2 Разработка технологии переработки полимерных отходов с получением сорбционных материалов

В настоящее время перед человечеством стоит глобальная проблема ликвидации последствий разливов нефти и нефтесодержащих продуктов в результате аварийных ситуаций различного масштаба и попадания ее в водную среду. Сегодня в мире производится и используется для ликвидации разливов нефти около двух сотен различных сорбентов, которые подразделяют на неорганические, органические, органоминеральные и синтетические на основе термопластичных веществ. Однако многие из них имеют сложную технологию производства и, соответственно, высокую цену. Характеризующей оценкой качества сорбентов определяется главным образом их емкость по отношению к нефти, плавучесть после сорбции нефти, возможность регенерации и утилизации сорбента. Синтетические сорбенты находят все более широкое применение для сбора разлитой нефти и нефтепродуктов, поскольку доступны, производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производства. В отличие от органических и органоминеральных сорбентов синтетические сорбенты благодаря специфике своей структуры являются прекрасной сорбирующей

основой для создания нового поколения технических средств и технологий от загрязнения ее нефтепродуктами.

Сегодня многие промышленные потребители отдают предпочтение сорбентам, которые просты в применении, показывают высокую эффективность и имеют низкую стоимость. Поэтому разработка современной высокоэффективной технологии с получением таких материалов является актуальной задачей.

В настоящее время для производства синтетических волокон применяют традиционный способ, основанный на экструзии расплава через тонкие отверстия фильеры в виде струек, с последующим их вытягиванием приемным устройством, гофрированием и резкой на штапельные волокна. Недостатком данного способа, как было сказано выше, является сложность и энергоемкость, поэтому себестоимость получаемой продукции остается высокой. Кроме того, такой способ ориентирован на переработку только качественного промышленного сырья определенного состава.

Одним из интересных способов получения волокнистых материалов из расплавов термопластичных веществ является способ, суть которого заключается в получении струи расплавленного материала с последующим ее раздувом потоком сжатого воздуха. По своим технико-экономическим показателям способ является перспективным, так как все переходы от загрузки сырья до выхода готового материала осуществляются на одном агрегате. Кроме того, в качестве исходного сырья может применяться как первичное, так и вторичное сырье. В основу настоящего способа положена задача снизить требования к качеству исходного сырья, из которого получают синтетические волокна, являющиеся основой для получения сорбционных материалов, и обеспечить переработку промышленных и бытовых отходов термопластичных материалов при одновременном повышении выхода волокнистого качественного материала.

С целью реализации предлагаемого способа была разработана и изготовлена экспериментальная установка, в качестве исходного сырья использовался вторичный полиэтилентерефталат (пластиковые бутылки).

Полученный волокнистый сорбент на основе полиэтилентерефталатных волокон имеет низкую стоимость материала, что в десятки раз ниже существующих российских и мировых аналогов, при этом сорбционная емкость сорбента к нефтепродуктам составляет в среднем 20 г/г, что в 1,5–2 раза выше аналогов того же класса. Имеется возможность многократного использования – количество циклов регенерации составляет не менее 50. Регенерация сорбента возможна любым механическим центробежным способом. Сорбент прост в эксплуатации, легко расстилается на поверхности разлитых нефтепродуктов, быстро их впитывает, эффективно удерживает в своем объеме и имеет положительную плавучесть.

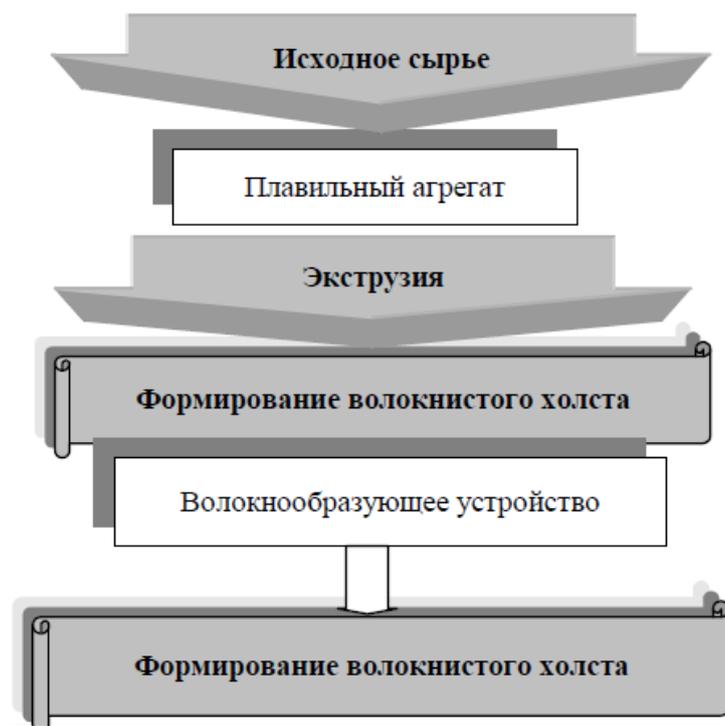


Рисунок 3. Способ получения сорбентов из полимерных отходов

Данный продукт может быть востребован на промышленных и нефтедобывающих предприятиях. Перспективным является применение данного материала в качестве теплоизоляции конструкций и оборудования.

Регенерация возможна любым механическим и центробежным способом, а его утилизация позволяет учесть особенность структуры и состава отхода с определением объемов и оценкой вторичного сырьевого потенциала. Твердые отходы используются для изготовления геотекстильного покрытия при изготовлении автомобильных дорог. Остаточное содержание нефти в твердых отходах не превышает допустимых значений и позволяет их использовать для этих целей.

Такой комплексный подход – от производства до утилизации волокнистых сорбентов – позволяет исключить потери товарной нефти, а также получить не только экологический эффект по охране окружающей среды за счет использования вторичного сырья для ликвидации загрязнений, но и получить существенный экономический эффект.

5.3 Проблемы утилизации отходов полимеров в России

Накопление отходов производства и потребления, размещение этих отходов в экосистемах — глобальная проблема современности, так как при этом изменяется химический состав окружающей среды, нарушаются естественные ландшафты, в биосфере накапливаются огромные количества токсичных соединений, которые передаются по пищевым цепям, угрожая всему живому, в том числе и человеку как биологическому виду [1]. Основная масса твердых бытовых отходов скапливается в мегаполисах и на территориях, прилегающих к крупным городам. На жителя мегаполиса в среднем приходится 250-300 кг твердых отходов в год, из них 10 - 15% полимерных, доля которых непрерывно возрастает, и если продолжать вывозить отходы на свалки, в скором времени человек создаст совершенно новый пейзаж: все крупные населенные пункты будут окружены сплошным кольцевым валом, состоящим из захороненных отходов [3]. Ширина вала будет постоянно расти, и он будет накатываться не только на города, но и на поля, луга, леса, вторгаться в моря и океаны. Такой пейзаж увидят многие поколения, так как некоторые виды полимеров, например, термопласты,

стабильны в окружающей среде в течение более 220 лет. Темпы роста размеров свалок в развитых странах опережают рост населения.

Муниципальные отходы в России составляют 4% от всего объема твердых отходов, в том числе сельскохозяйственных и промышленных. Из общего числа твердых отходов, к которым относятся и пластики, 90% находятся на свалках, каждая из которых размещается на площади 6-50 га. Общая площадь территории, занятой «официальными свалками», - более 20 тыс. га. В России сегодня на мусорных отвалах находится от 50 до 60 мегатонн твердых отходов, и территории, занятые официальными и неофициальными мусорными отвалами, постоянно увеличиваются. Количество муниципальных отходов в России возрастает, а их состав, особенно в крупных городах, приближается к составу таковых в западных странах с относительно большой долей бумажных отходов и пластика [3, 6].

Расчеты показывают, что на отечественных свалках уже находится от 3.5 до 4.2 мегатонн полимерного сырья. Между тем, пластики весьма дороги – стоимость их колеблется от 1 до 30 и более долларов за кг. На помощь природе должен прийти человек: он создает полимерные материалы для своих нужд, он и должен избавить природу от их негативного воздействия. Однако уничтожение полимерных отходов оказалось не менее сложным и дорогостоящим, чем их производство, и человек пошел по наиболее простому пути, складывая эти отходы вместе с другим мусором на поверхности Земли и, таким образом, создавая новые грандиозные творения своих рук — свалки. Содержимое свалок, постепенно разлагаясь, отравляет окружающую среду продуктами распада, и, хотя полимеры и являются достаточно инертными компонентами мусора, они также постепенно разрушаются, выделяя опасные для живых организмов вещества, в том числе сверхтоксичные соединения диоксинового и фуранового рядов. Таким образом, чтобы продолжать использовать полимерные материалы во все возрастающих количествах, человечество должно незамедлительно

разработать эффективные методы утилизации или уничтожения полимерных отходов.

5.4 Регулирование обращения с отходами

Сформировавшаяся в России система правового регулирования обращения с отходами ориентирована, главным образом, на обеспечение экологической безопасности при обращении с отходами, т. е. на регулирование обращения с отходами как с загрязнителями окружающей среды. Правовое регулирование обращения с отходами как с вторичными материальными ресурсами практически отсутствует.

Для улучшения экологической обстановки в РФ необходимы:

-разработка законодательных положений, регламентирующих основы государственной политики по организации сбора отходов в целях их полезного использования в качестве вторичных материальных ресурсов (ВМР);

- развитие рынка вторичного сырья;

-признание процессов сбора и переработки отходов объектом государственного регулирования на федеральном уровне;

-приоритетность использования инструментов экономического регулирования сбора и переработки отходов, развития малого и среднего бизнеса в этой области;

-ответственность всех хозяйствующих субъектов за сбор и переработку отходов – собственников отходов производства и потребления, производителей продукции (на этапе превращения их продукции в отходы);

-гармонизация законодательной базы России в области сбора и использования отходов с законодательством стран ЕС и других стран;

-разработка нормативной базы, регламентирующей процедурные вопросы отнесения отходов к категории вторичного сырья при расчете платежей за размещение отходов;

-усовершенствование инструментов государственного регулирования обращения с отходами в части стимулирования сбора и переработки в качестве вторичного сырья;

-разработка нормативной правовой базы ответственности субъектов хозяйственной деятельности и населения за сбор и использование отходов как вторичных ресурсов;

-признание того, что причины низкого уровня хозяйственного использования отходов обусловлены, главным образом, не технологическими, а экономическими факторами.

Местные органы власти, на которые законодательством возложена ответственность за организацию деятельности по обращению с отходами, не в состоянии добиться качественного улучшения сбора и переработки отходов без вмешательства федеральных органов государственного управления. Из этого следует, что, так же, как и в развитых странах, в России необходимо усиление государственного регулирования в области организации сбора и переработки отходов.

В частности, государство должно определить, а счет каких источников или механизмов должна обеспечиваться рентабельность сбора и переработки отходов.

5.5 Структура полимерных отходов

Основная доля полимерных отходов — это тара и упаковка. Технология переработки тары и упаковочных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки и техники на ближайшее десятилетие.

Сегодня упаковка является не только важнейшей составляющей производства и реализации товаров, но и показатель развития общества, так как хорошая упаковка не только защищает товар при транспортировке и хранении, но и играет немаловажную роль в продвижении продукции на рынке.

В структуре образующихся полимерных отходов 34% составляют отходы полиэтилена (ПЭ), 20.4% — полиэтилентерефталата (ПЭТФ), 17% — комбинированных полимерсодержащих материалов на основе бумаги и картона, 13.6% — поливинилхлорида (ПВХ), 7.6% — полистирола (ПС), 7.4% — полипропилена (ПП).

Все это многообразие полимерных материалов может быть удалено из экосистем только с участием человека либо путем уничтожения, либо за счет переработки в востребованные изделия.

5.6 Экономические и социальные трудности утилизации

Инвестиции в производство тары и упаковки стремительно растут, но высокие темпы роста потребления упаковочных материалов обостряют такую проблему, как уничтожение и утилизация упаковочных отходов. Разрешение этой проблемы тесно переплетается с такими аспектами жизнедеятельности человека, как сохранение окружающей среды, экономия природных ресурсов, рациональное использование земельных угодий.

Следует отметить, что даже новейшие технологии извлечения полимеров из общей массы отходов подразумевают активную роль «человеческого фактора»: организацию центров по сбору вторсырья или его покупки у населения, мероприятия по отдельному сбору отходов на улицах с помощью специальных контейнеров или организацию системы отдельного сбора отходов на бытовом уровне.

Однако при формировании рынка вторичных полимерных материалов и изделий из них возникает ряд вопросов [13]. Важнейший из них – как много покупателей будут покупать такую продукцию и какой процент потребителей будет воздерживаться от такой покупки.

Для успешного ведения бизнеса в области вторичной переработки полимерных отходов необходима серьезная подготовка, включая агитационную подготовку и воспитание населения, организацию сбора пластиковой тары и других полимерных отходов, организацию

дополнительной сортировки полимерного мусора и строительство специальных перерабатывающих предприятий [20]. Для успешного решения вопросов рециклинга полимерных материалов необходима реализация многоступенчатой программы в этом направлении, начиная от экологического воспитания до разработки и внедрения современных отечественных технологий по вторичной переработке полимерных отходов, а также создания благоприятного инвестиционного климата в данной области в целях привлечения передового зарубежного опыта. Перспективы рециклинга полимерных материалов огромны и рынок такой продукции будет постоянно расширяться. Для развития бизнеса в области переработки отходов в России имеется широкое поле деятельности, это огромный рынок для прямых инвестиций с достаточно коротким сроком окупаемости.

В зарубежной практике вторичная переработка отходов является одним из самых прибыльных видов бизнеса.

5.7 Методы утилизации полимерных отходов

Наиболее простой путь удаления полимерных отходов из окружающей среды — уничтожение.

Разработка методов утилизации полимерных отходов является необходимой мерой, поскольку полимерные отходы считаются наиболее экологически опасными, так как для них характерна стойкость к влиянию естественных природных условий и в большинстве своем полимеры не подвержены саморазложению.

В настоящее время существует несколько методов уничтожения полимерных отходов: сжигание, захоронение, термическое разложение и радиодеструкция. Сжигание — способ, освобождающий жизненное пространство и одновременно позволяющий получить энергию, имеет массу недостатков. При сжигании образуются опасные для здоровья человека и окружающей среды диоксины, которые не могут быть удалены полностью или нейтрализованы имеющимися технологиями. Например, отходы ПВХ

нельзя уничтожать в обычных мусоросжигательных печах, т.к. в процессе горения выделяются диоксины. В настоящее время разработаны каталитические способы дожига, которые позволяют избежать выброса диоксинов, но значительно удорожают процесс переработки полимерных отходов. В продуктах присутствуют канцерогенные вещества, например, соли тяжелых металлов, попадающие в почву и воду, ядовитые газы, поступающие в атмосферу. По пищевым цепям эти яды неизбежно поступают в организмы животных и человека. Несмотря на все недостатки, сжигание как метод борьбы с полимерным мусором все еще рекомендован к использованию, в частности, когда невозможно разделить и отсортировать отходы. Другой способ — захоронение — является самым неперспективным, поскольку ценное полимерное сырье закапывается, а огромные территории становятся непригодными для сельскохозяйственных и иных нужд.

Захоронение не является решением проблемы не только по причине длительных сроков разложения полимерных материалов но и потому, что при довольно небольшом, по оценкам западных экспертов, удельном весе в 7-10% отходы пластика занимают до 25% всех отходов по объему.

При этом следует учитывать, что потребление пластмасс удваивается каждые десять лет. Высокотехнологичным методом утилизации полимерных отходов является радиодеструкция, которая представляет собой обработку изделий из пластика с помощью нейтронов, гамма-излучения и бета-частиц. В результате такой обработки имеет место разрушение химических связей в молекулах полимеров, образуются высокорекреационноспособные как олигомерные, так и низкомолекулярные радикалы, дающие начало цепной радикальной деструкции полимерного материала, ускоряемой под воздействием тепла и света. Конечными продуктами биодegradации на воздухе в этом случае являются карбонильные соединения, карбоновые кислоты и их производные, которые легко включаются в биогеохимические циклы, однако для России этот метод является скорее теоретическим.

Бывшие в употреблении полимеры под действием температуры, окружающей среды, кислорода воздуха, различных излучений, влаги в зависимости от продолжительности этих воздействий изменяют свои свойства. Значительные объемы полимерных материалов, которые эксплуатируются на протяжении длительного времени и выбрасываются на свалки, загрязняют окружающую среду, поэтому проблема утилизации полимерных отходов чрезвычайно актуальна. Вместе с тем, эти отходы являются хорошим сырьем при соответствующей корректировке композиций для изготовления изделий различного назначения.

К бывшим в употреблении полимерным строительным материалам относятся полимерные пленки, используемые для накрытия парников, для упаковки строительных материалов и изделий; настилы полов коровников: рулонные и плиточные полимерные материалы для полов, отделочные материалы для стен и потолков; теплозвукоизоляционные полимерные материалы; емкости, трубы, кабели, погонажные и профильные изделия и т.д.

В процессе сбора и утилизации вторичного полимерного сырья применяются различные методы идентификации полимеров. Среди множества методов наиболее распространены следующие:

- ИК–спектроскопия (сравнение спектров известных полимеров с утилизируемыми);

- ультразвук (УЗ). В основу положено затухание УЗ. Определяется индекс НЛ по отношению затухания звуковой волны к частоте. УЗ–прибор подключается к компьютеру и устанавливается на технологическую линию утилизации отходов. Например, индекс НЛ ПЭНП $2,003 \cdot 10^6$ сек с отклонением 1,0%, а НЛ ПА-66 — $0,465 \cdot 10^6$ сек с отклонением $\pm 1,5\%$;

- рентгеновские лучи;

- лазернопиролизная спектроскопия.

Разделение смешанных (бытовых) отходов термопластов по видам проводят следующими основными способами: флотационным, разделением в жидких средах, аэросепарацией, электросепарацией, химическими методами

и методами глубокого охлаждения [2]. Наибольшее распространение получил метод флотации, который позволяет разделять смеси таких промышленных термопластов, как ПЭ, ПП, ПС и ПВХ. Разделение пластмасс производится при добавлении в воду поверхностно-активных веществ, которые избирательно изменяют их гидрофильные свойства. В некоторых случаях эффективным способом разделения полимеров может оказаться растворение их в общем растворителе или в смеси растворителей. Обработывая раствор паром, выделяют ПВХ, ПС и смесь полиолефинов; чистота продуктов — не менее 96%. Методы флотации и разделения в тяжелых средах являются наиболее эффективными и экономически целесообразными из всех перечисленных выше.

5.8 Переработка полиолефинов, бывших в употреблении

Отходы сельскохозяйственной ПЭ пленки, мешков из-под удобрений, трубы различного назначения, вышедшие из эксплуатации, отходы других источников, а также смешанные отходы подлежат утилизации с последующим их использованием. Для этого применяют специальные экструзионные установки для их переработки. При поступлении полимерных отходов на переработку показатель текучести расплава должен быть не менее 0,1 г/10 мин.

Перед тем как начать переработку, производят грубое разделение отходов, учитывая их отличительные признаки. После чего материал подвергается механическому измельчению, которое может быть как при нормальной (комнатной) температуре или при криогенном способе (в среде хладоагентов, например, жидкого азота). Измельченные отходы подают в моечную машину на отмывку, производимую в несколько приемов специальными моющими смесями. Отжатыю в центрифуге массу с влажностью 10–15% подают на окончательное обезвоживание в сушильную установку, до остаточного содержания влаги 0,2%, а затем в экструдер. Расплав полимера подается шнеком экструдера через фильтр в стренговую

головку. На фильтре кассетного или перемоточного типа производится очистка расплава полимера от различных примесей. Очищенный расплав продавливается через стренговые отверстия головки, на выходе из которой происходит обрезка стренг ножами на гранулы определенного размера, которые затем падают в охлаждающую камеру. Проходя специальную установку, гранулы обезвоживаются, сушатся и затариваются в мешки. В случае, если необходимо переработать тонкие ПО пленки, то вместо экструдера применяют агломератор.

Сушку отходов производят различными методами, применяя полочные, ленточные, ковшовые, с «кипящим» слоем, вихревые и другие сушилки, производительность которых достигает 500 кг/ч. Из-за низкой плотности пленка всплывает, а грязь оседает на дне.

Обезвоживание и сушку пленки осуществляют на вибросите и в вихревом сепараторе, ее остаточная влажность составляет не более 0,1%. Для удобства транспортировки и последующей переработки в изделия производят грануляцию пленки. В процессе гранулирования происходит уплотнение материала, облегчается его дальнейшая переработка, усредняются характеристики вторичного сырья, в результате чего получают материал, который можно перерабатывать на стандартном оборудовании.

Для пластикации измельченных и очищенных отходов полиолефинов применяют одночервячные экструдеры с длиной шнека (25–33) D, оснащенные фильтром непрерывного действия для очистки расплава и имеющие зону дегазации, позволяющие получать гранулы без пор и включений. При переработке загрязненных и смешанных отходов используют дисковые экструдеры специальной конструкции, с короткими многозаходными червяками длиной (3,5–5) D, имеющими цилиндрическую насадку в зоне выдавливания. Материал плавится за короткий промежуток времени, причем обеспечивается быстрая гомогенизация расплава. Изменяя зазор между конусной насадкой и кожухом, можно регулировать усилие

сдвига и силу трения, изменяя при этом режим плавления и гомогенизации переработки. Экструдер снабжен узлом дегазации.

Получение гранул производится в основном двумя способами: грануляцией на головке и подводным гранулированием. Выбор способа гранулирования зависит от свойств перерабатываемого термопласта и, особенно, от вязкости его расплава и адгезии к металлу. При грануляции на головке расплав полимера выдавливается через отверстие в виде стренг, которые отрезаются скользящими по фильерной плите ножами. Полученные гранулы размером 4–5 мм (по длине и диаметру) ножом отбрасываются от головки в камеру охлаждения, а затем подаются в устройство отжима влаги.

При использовании оборудования с большой единичной мощностью применяют подводное гранулирование. При этом способе расплав полимера выдавливается в виде стренг через отверстия фильерной плиты на головке. Пройдя ванну охлаждения с водой, стренги поступают на устройство резки, где они режутся на гранулы вращающимися фрезами.

Температура охлаждающей воды, поступающей в ванну по противотоку движения стренг, поддерживается в пределах 40–60 °С, а количество воды составляет 20–40 м³ на 1 т гранулята.

В зависимости от типоразмера экструдера (величины диаметра шнека и его длины) варьируется производительность, зависящая от реологических характеристик полимера. Число выходных отверстий в головке может быть в пределах 20–300.

Из гранулята получают упаковки для товаров бытовой химии, вешалки, детали строительного назначения, поддоны для транспортировки грузов, вытяжные трубы, облицовку дренажных каналов, безнапорные трубы для мелиорации и другие изделия, которые характеризуются пониженной долговечностью в сравнении с изделиями, полученными из первичного полимера. Исследования механизма процессов деструкции, протекающих при эксплуатации и переработке полиолефинов, их количественное описание позволяют сделать вывод о том, что получаемые изделия из вторичного

сырья должны обладать воспроизводимыми физико-механическими и технологическими показателями.

Более приемлемым является добавление вторичного сырья к первичному в количестве 20–30%, а также введение в полимерную композицию пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей до 40–50%. Химическая модификация вторичных полимеров, а также создание высоконаполненных вторичных полимерных материалов позволяет еще шире использовать полиолефины, бывшие в употреблении.

5.9 Модификация вторичных полиолефинов

Методы модификации вторичного полиолефинового сырья можно разделить на химические (сшивание, введение различных добавок, главным образом органического происхождения, обработка кремнийорганическими жидкостями и др.) и физико-механические (наполнение минеральными и органическими наполнителями).

Например, максимальное содержание гель-фракции (до 80%) и наиболее высокие физико-механические показатели сшитого ВПЭНП достигаются при введении 2–2,5% пероксида дикумила на вальцах при 130 °С в течение 10 мин. Относительное удлинение при разрыве такого материала — 210%, показатель текучести расплава составляет 0,1–0,3 г/10 мин. Степень сшивания уменьшается с повышением температуры и увеличением продолжительности вальцевания в результате протекания конкурирующего процесса деструкции. Это позволяет регулировать степень сшивания, физико-механические и технологические характеристики модифицированного материала. Разработан метод формования изделий из ВПЭНП путем введения пероксида дикумила непосредственно в процессе переработки и получены опытные образцы труб и литевых изделий, содержащих 70–80 % гель-фракции.

Введение воска и эластопласта (до 5 масс. ч.) значительно улучшает перерабатываемость ВПЭ, повышает показатели физико-механических

свойств (особенно относительное удлинение при разрыве и стойкость к растрескиванию — на 10% и с 1 до 320 ч соответственно) и уменьшают их разброс, что свидетельствует о повышении однородности материала.

Модификация ВПЭНП малеиновым ангидридом в дисковом экструдере также приводит к повышению его прочности, теплостойкости, адгезионной способности и стойкости к фотостарению. При этом модифицирующий эффект достигается при меньшей концентрации модификатора и меньшей продолжительности процесса, чем при введении эластопласта. Перспективным способом повышения качества полимерных материалов из вторичных полиолефинов является термомеханическая обработка кремнийорганическими соединениями. Этот способ позволяет получать изделия из вторичного сырья с повышенной прочностью, эластичностью и стойкостью к старению.

Механизм модификации заключается в образовании химических связей между силоксановыми группами кремнийорганической жидкости и непредельными связями и кислородосодержащими группами вторичных полиолефинов.

Технологический процесс получения модифицированного материала включает следующие стадии: сортировка, дробление и отмывка отходов; обработка отходов кремнийорганической жидкостью при 90 ± 10 °С в течение 4–6 ч; сушка модифицированных отходов методом центрифугирования; перегрануляция модифицированных отходов.

Помимо твердофазного способа модификации предложен способ модификации ВПЭ в растворе, который позволяет получать порошок ВПЭНП с размером частиц не более 20 мкм. Этот порошок может быть использован для переработки в изделия методом ротационного формования и для нанесения покрытий методом электростатического напыления.

Наполненные полимерные материалы на основе вторичного полиэтиленового сырья

Большой научный и практический интерес представляет создание наполненных полимерных материалов на основе вторичного полиэтиленового сырья. Использование полимерных материалов из вторичного сырья, содержащих до 30% наполнителя, позволит высвободить до 40% первичного сырья и направить его на производство изделий, которые нельзя получать из вторичного (напорные трубы, упаковочные пленки, транспортная многооборотная тара и др.).

Для получения наполненных полимерных материалов из вторичного сырья можно использовать дисперсные и армирующие наполнители минерального и органического происхождения, а также наполнители, которые можно получать из полимерных отходов (измельченные отходы реактопластов и резиновая крошка). Наполнению можно подвергать практически все отходы термопластов, а также смешанные отходы, которые для этой цели использовать предпочтительней и с экономической точки зрения.

Например, целесообразность применения лигнина связана с наличием в нем фенольных соединений, способствующих стабилизации ВПЭ при эксплуатации; слюды — с получением изделий, обладающих низкой ползучестью, повышенной тепло- и атмосферостойкостью, а также характеризующихся небольшим износом перерабатывающего оборудования и низкой стоимостью. Каолин, известняк, сланцевая зола, угольные сферы и железо применяются как дешевые инертные наполнители.

При введении в ВПЭ мелкодисперсного фосфогипса, гранулированного в полиэтиленовом воске, получены композиции, имеющие повышенное удлинение при разрыве. Этот эффект можно объяснить пластифицирующим действием полиэтиленового воска. Так, прочность при разрыве ВПЭ, наполненного фосфогипсом, на 25% выше, чем у ВПЭ, а модуль упругости при растяжении больше на 250%. Усиливающий эффект при введении во ВПЭ слюды связан с особенностями кристаллического строения наполнителя, высоким характеристическим отношением (отношением

диаметра чешуйки к толщине), причем применение измельченного, порошкообразного ВПЭ позволяет сохранить строение чешуек при минимальном разрушении.

Среди полиолефинов наряду с полиэтиленом значительные объемы приходится на производство изделий из полипропилена (ПП). Повышенные прочностные свойства ПП в сравнении с полиэтиленом и стойкость его по отношению к окружающей среде свидетельствует об актуальности его рециклинга. У вторичного ПП содержится ряд примесей, таких как Ca, Fe, Ti, Zn, которые способствуют зародышам кристаллообразования и созданию кристаллической структуры, что приводит к повышению жесткости полимера и большим значениям как исходного модуля упругости, так и квазиравновесного. Для оценки механической работоспособности полимеров используют метод релаксационных напряжений при различных температурах. Вторичный ПП в одних и тех же условиях (в диапазоне температур 293–393 К) выдерживает гораздо большие механические напряжения без разрушения, чем первичный, что позволяет использовать его для изготовления жестких конструкций.

5.10 Переработка полистирола, бывшего в употреблении

Полистирольные пластики, бывшие в употреблении, могут быть использованы в следующих направлениях: утилизация технологических отходов ударопрочного полистирола (УПС) и акрилонитрилбутадиенстирольного (АБС) – пластика методами литья под давлением, экструзии и прессования; утилизация изношенных изделий, отходов пенополистирола (ППС), смешанных отходов, утилизация сильно загрязненных промышленных отходов [1].

Значительные объемы полистирола (ПС) приходится на вспененные материалы и изделия из них, плотность которых находится в пределах 15–50 кг/м³. Из этих материалов изготавливают матрицы форм для упаковки, кабельную изоляцию, ящики для затаривания овощей, фруктов и рыбы,

изоляцию холодильников, рефрижератов, поддоны для ресторанов фаст-фуд, опалубку, теплозвукоизоляционные плиты для изоляции зданий и сооружений и т.д. Кроме того, при транспортировании бывших в употреблении таких изделий резко снижаются транспортные расходы из-за низкой насыпной плотности отходов вспененного ПС.

Один из основных методов рециклинга отходов вспененного полистирола — механический способ переработки. Для агломерации применяют специально разработанные машины, а для экструдирования — двухшнековые экструдеры с зонами дегазации.

Пункт потребителя является основным местом размещения оборудования для механического рециклинга отходов изделий из вспененного полистирола, бывших в употреблении. Загрязненные отходы вспененного ПС подлежат осмотру и сортируются. При этом извлекаются загрязнения в виде бумаги, металла, других полимеров и различных включений. Полимер измельчается, моется и подвергается сушке. Для обезвоживания полимера используется метод центрифугирования. Окончательное измельчение производится в барабане, а из него отходы поступают в специальный экструдер, в котором подготовленный к переработке полимер сжимается и расплавляется при температуре около 205–210 °С. Для дополнительной очистки расплава полимера устанавливается фильтр, который работает по принципу перемотки фильтрующего материала или кассетного типа. Отфильтрованный расплав полимера поступает в зону дегазации, где шнек имеет более глубокую нарезку в сравнении с компрессионной зоной. Далее расплав полимера поступает в стренговую головку, стренги охлаждаются, сушатся и гранулируются. В процессе механической регенерации отходов ПС происходят процессы деструкции и структурирования, поэтому важно, чтобы материал подвергался минимальному напряжению сдвига (функция геометрии шнека, числа оборотов и вязкости расплава) и малому времени пребывания под термомеханической нагрузкой. Снижение деструктивных процессов

производится за счет галогенирования материала, а также введения в полимер различных добавок.

Механический рециклинг вспененного полистирола регулируется исходя из области применения вторичного полимера, например, для получения изоляции, картона, облицовки и т.д.

Существует метод деполимеризации отходов полистирола. Для этого отходы ПС или вспененного ПС измельчаются, загружаются в герметический сосуд, нагреваются до температуры разложения, а выделяющийся вторичный стирол охлаждается в холодильнике и полученный таким образом мономер собирается в герметическом сосуде. Метод требует полной герметизации процесса и значительных энергозатрат.

Переработка поливинилхлорида (ПВХ), бывшего в употреблении

Рециклинг вторичного ПВХ предусматривает переработку бывших в употреблении пленок, фитингов, труб, профилей (в т.ч. оконных рам), емкостей, бутылок, плит, рулонных материалов, кабельной изоляции и т.д.

В зависимости от состава композиции, которая может состоять из винипласта или пластиката и назначения вторичного ПВХ, способы рециклинга могут быть различными.

Для вторичного использования отходы ПВХ продукции подвергаются мойке, сушке, измельчению и сепарации различных включений, в т.ч. металлов. Если изделия изготовлены из композиций на основе пластифицированного ПВХ, то чаще всего используют криогенное измельчение. Если изделия изготовлены из жесткого ПВХ, то применяют механическое дробление.

Пневматический способ применяют для отделения полимера от металла (провода, кабели). Выделенный пластифицированный ПВХ может перерабатываться методом экструзии или литься под давлением. Метод разделения по магнитным свойствам может быть использован для удаления

металлических и минеральных включений. Для отделения алюминиевой фольги от термопласта используют нагрев в воде при 95–100 °С.

Отделение этикеток от негодных контейнеров производится методом его погружения в жидкий азот или кислород с температурой около –50 °С, что придает этикеткам или адгезиву хрупкость и позволяет затем их легко измельчить и отделить однородный материал, например, бумагу. Для переработки отходов искусственных кож (ИК), линолеумов на основе ПВХ предлагается способ сухой подготовки пластмассовых отходов с помощью компактора. Он включает ряд технологических операций: измельчение, сепарацию текстильных волокон, пластикацию, гомогенизацию, уплотнение и грануляцию, где можно также вводить добавки.

Отходы кабеля с ПВХ изоляцией поступают в дробилку и транспортером подаются в загрузочный бункер криогенной шахты, которая представляет собой герметичную емкость со специальным транспортирующим шнеком. В шахту подается жидкий азот. Охлажденные дробленые отходы выгружаются на станок для измельчения, а оттуда они поступают на устройство для сепарации металлических включений, где хрупкий полимер осаждается и пропускается через электростатическую корону барабана сепаратора и там производится извлечение меди.

Значительные объемы бутылок из ПВХ, бывших в употреблении, требуют различных методов их утилизации. Заслуживает внимания метод разделения ПВХ от различных примесей по плотности раствора нитрата кальция в ванне.

Механический процесс рециклинга ПВХ бутылок предусматривает основные стадии процесса переработки отходов вторичных термопластов, но в отдельных случаях имеет свои отличительные особенности.

В процессе эксплуатации различных зданий и сооружений образуются значительные объемы металлопластиковых оконных рам на основе ПВХ композиций, бывших в употреблении. Поступающие на повторную переработку ПВХ рамы с каркасом, бывшие в употреблении, содержат

приблизительно 30 %масс. ПВХ и 70 %масс. стекла, металла, дерева и резины. В среднем оконная рама содержит около 18 кг ПВХ. Поступающие рамы сгружаются в емкость шириной 2,5 м и длиной 6,0 м. Затем они спрессовываются на горизонтальном прессе и превращаются в секции длиной в среднем до 1,3–1,5 м, после чего материал допрессовывается с помощью катка и поступает на измельчитель, в котором ротор вращается с регулируемой скоростью. Крупная смесь из ПВХ, металла, стекла, резины и древесины подается на конвейер, а затем на магнитный сепаратор, где происходит отделение металла, а после чего материал поступает на вращающийся сепарационный металлический барабан. Эта смесь классифицируется на частицы размером <4 мм, 4–15 мм, 15–45 мм, >45 мм.

Фракции (>45 мм) больше обычного размера возвращаются на повторное дробление. Фракцию размером 15–45 мм отправляют на разделитель металла, а затем к отделителю резины, представляющему собой вращающийся барабан с резиновой изоляцией.

После удаления металла и резины эту грубую фракцию отправляют назад на измельчение для дальнейшего уменьшения размера.

Полученная смесь размером частиц 4–15 мм, состоящая из поливинилхлорида, стекла, мелкого остатка и деревянных отходов из силоса подается через сепаратор на барабанное сито. Здесь материал разделяется снова на две фракции размером частицы: 4–8 и 8–15 мм.

Для каждого диапазона размера частицы используются по две отдельных линии обработки, которые в общей сложности составляют четыре линии обработки. Разделение дерева и стекла имеет место в каждой из этих линий обработки. Дерево отделяется путем использования наклонных вибрирующих воздушных сит. Дерево, которое легче относительно других материалов, транспортируется вниз потоком воздуха, а более тяжелые частицы (поливинилхлорид, стекло) транспортируются вверх. Разделение стекла выполнено в подобной манере на последующих ситах, где более легкие частицы (т.е. поливинилхлорид), транспортируются вниз, в то время

как тяжелые частицы (т.е. стекло) транспортируются вверх. После удаления дерева и стекла соединяются фракции поливинилхлорида от всех четырех линий обработки. Металлические частицы обнаруживаются и удаляются с помощью электроники.

Очищенный поливинилхлорид поступает в цех, где он увлажняется и гранулируется до размера 3–6 мм, после чего гранулы сушатся горячим воздухом до определенной влажности. Поливинилхлорид разделяется на четыре фракции размером частиц 3, 4, 5 и 6 мм. Любые гранулы с завышенными размерами (то есть > 6 мм) возвращаются на участок для повторного измельчения. Резиновые частицы отделяются от поливинилхлорида на вибрационных ситах.

Заключительный этап заключается в оптикоэлектронном процессе сортировки цвета, который отделяет белые частицы поливинилхлорида от цветных. Это выполняется для фракций каждого размера. Так как количество цветного поливинилхлорида является небольшим по сравнению с белым поливинилхлоридом, производится сортировка по размеру белых фракций поливинилхлорида, которые сохраняются в отдельных бункерах, пока цветные потоки поливинилхлорида смешиваются и сохраняются в одном бункере.

У процесса есть некоторые специальные особенности, которые делают операции экологически чистыми. Загрязнения воздуха не происходит, так как измельчение и воздушная сепарация оснащены системой извлечения пыли, собирающей пыль, бумагу и фольгу в воздушном потоке и подающей их в ловушку микрофилтра. Измельчитель и барабанное сито изолированы, чтобы уменьшить возникновение шума.

Во время мокрого измельчения и мытья поливинилхлорида от загрязнений вода подается на повторную очистку.

Переработанный поливинилхлорид используется в производстве новых профилей окна, полученных методом соэкструзии. Чтобы получить высокое качество поверхности, требуемое для оконных рам, профили которых

получены методом соэкструзии, внутренняя поверхность рам выполнена из вторичного переработанного поливинилхлорида, а внешняя поверхность — из первичного поливинилхлорида. Новые рамы включают 80% веса переработанного поливинилхлорида и по механическим и эксплуатационным свойствам сопоставимые с рамами, изготовленными из 100% первичного поливинилхлорида.

К основным методам переработки отходов поливинилхлоридных пластиков относятся литье под давлением, экструзия, каландрование, прессование.