УДК 678.675: 677.512

Н. Т. АРЛАМОВА (ДИИТ), М. В. БУРМИСТР, Т. В. ХОХЛОВА (УГХТУ, Днепропетровск), О. В. РОЗГОН, М. Л. СОРОКА (ДИИТ)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В статье проанализированы преимущества и недостатки современных технологий переработки отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также объемы накопления ПЭТФ-тары. Установлено, что экспериментальные образцы из вторичного ПЭТФ, полученные методом компрессионного прессования, обладают эксплуатационными свойствами, позволяющими их использование в ненагруженных узлах трения машин и механизмов.

Ключевые слова: полимеры, вторичный полиэтилентерефталат, переработка, отходы

Актуальность темы и постановка цели и задачи исследования

Создание полимерных материалов (ПМ) и композитов на их основе стало объектом особого внимания в последние пятьдесят лет. Это обусловлено тем, что один килограмм ПМ заменяет 4...5 кг черных металлов, 5...10 кг цветных металлов и легированных сплавов, что потенциально позволяет решать проблему ресурсо- и энергосбережения в различных отраслях экономики. В сравнении с выпуском металлических деталей машин, затраты электроэнергии при производстве полимеров в 2...3, а в отдельных случаях до 10 раз меньше. Как указывают некоторые специалисты [1], при выпуске 1 т полимерных изделий достигается снижение трудозатрат на 540 чел-ч, материалоемкости производства до 3,5 раза, а трудоемкость изготовления – в 1,5...3 раза (в отдельных случаях до 10 раз). Опыт показывает, что при производстве изделий из полимеров (в сравнении с производством металлических изделий) наблюдается уменьшение числа технологических операций в 5...10 раз, технологического цикла в 1,2...3 раза, при увеличении коэффициента использования материала до 80...90 % (60...80 % у металлов) [1]. В связи с вышесказанным, проблема поиска новых методов утилизации и переработки полимерных отходов носит острый и актуальный характер. А экологическая оценка подобных методов требует дополнительного изучения.

Цель представленного исследования - проанализировать достоинства и недостатки известных методов утилизации полимерных отходов, характерных для народного хозяйства Украины. Разработать технологию переработки отходов ПЭТФ в пластики конструкционного назначения.

Экологические аспекты утилизации и переработки полимерных отходов

С каждым годом все более ощутимую роль в производственных процессах занимают полимерные материалы. Мировое производство пластмасс ежегодно возрастает на 5...6 % и, по прогнозам, к концу 2011 г достигнет 250 млн т [2]. С экологической точки зрения у полимеров, как собственно и у большинства синтетических материалов, есть один существенный недостаток: низкий уровень естественной деструкции. Выполнив свое функциональное предназначение, полимеры не разрушаются под влиянием природных факторов на протяжении десятка лет, а при сжигании выделяют ряд токсичных соединений, таких как оксиды углерода, хлороводород, цианистый водород и др. В табл. 1 приведена сравнительная токсичность продуктов сжигания наиболее распространенных полимерных отходов.

Из данных, представленных в табл. 1, можно сделать вывод: единственно верное направление использования полимерных отходов — это их вторичная переработка.

На современном этапе функционирования жилищно-коммунального хозяйства ежегодно в Украине образуется около 1 млрд. тонн твердых бытовых отходов (ТБО). Только десятая их часть применяется в качестве вторичных материальных ресурсов. Основная их часть складируется в специальных хранилищах или захоранивается на полигонах. ТБО, площадь которых на современном этапе достигает около 1600 км², а общий объем отходов – 25 млрд т, в том числе 4,5 млрд т из них высокотоксичны [3]. Они являются одним из наиболее весомых факторов загрязнения окружающей среды населенных мест и отрицательно влияют на все ее компоненты: инфильтрация ливневых вод

полигонов ТБО в водоносные горизонты, горение терриконов, пылеобразование и др. Все эти факторы так или иначе предопределяют миграцию токсичных веществ, приводят к загрязнению подземных и поверхностных вод, ухудшению состояния атмосферного воздуха, земельных ресурсов и здоровья населения.

Специалисты отмечают [3], что в Украине на современном этапе не преодолен разрыв между прогрессирующим накоплением отходов и мероприятиями по их утилизации и обезвреживанию. Впоследствии это неизбежно приведет к обострению экологического кризиса.

Таблица 1

Токсичность продуктов сжигания полимерных отходов	Токсичность	продуктов	сжигания	полимерных	отходов
---	-------------	-----------	----------	------------	---------

Полимерный материал	Токсичный продукт, балл		балл	Суммарная токсичность, балл	
	СО	CO ₂	HC1	HCN	
Полистирол	19	2	-	-	21
Полиэтилен	21	1	-	-	22
Полиэтилентерефталат	24	2	-	-	26
Поливинилхлорид	12	1	343	-	356
Полиуретаны	14	1	-	273	287
Полиамиды	17	1	-	931	949
Полиакрилонитрил	7	1	-	1201	1209

Следует подчеркнуть, что основной удельный вес полимерных отходов в общей массе ТБО составляет приблизительно 27 % [4, 5], среди которых в значительной части представлены отходы ПЭТФ (около 25 %), основной их источник – это тара для жидких пищевых и непищевых продуктов.

Даже на фоне постоянного увеличения объемов производства ПЭТФ-тары в Украине объемы ее утилизации не превышают 3 % [6]. Довольно широкое распространение получили термические способы утилизации – сжигание. Так как теплотворная способность ПЭТФ равна 22700 кДж/кг, сжигание полимера проводят в специальных печах, основное экологическое требование к которым – оборудование высокоэффективными фильтрами для очистки от токсичных газовых компонентов. Эти фильтры сложны как в производстве, так и в эксплуатации, поэтому практика показывает, что их использовании не всегда обеспечивают необходимую степень очистки.

Еще один экологический аспект утилизации ПЭФТ кроется в достоинствах его промышленного применения. Полиэтилентерефталат совершенно неслучайно нашел широкое применение для производства тары для жидких продуктов. Он менее склонен к влиянию изменения температуры, не реагирует с СО₂ (что важно при разливе газированных напитков), устойчив к механическим нагрузкам [7]. Но по этим же причинам ПЭТФ мало подходит для

традиционных методов переработки, хотя бы и частичной. Прочность ПЭТФ-материалов усложняет его дробление и дальнейшую сепарацию. Стойкость к повышенной температуре затрудняет его плавление. К примеру, если полиэтилен перерабатывается в диапазоне темпе-120...180 °C, то ΦТЄП ратур 260...280 °C. Как следствие, для переработки ПЭТФ необходимо не только более сложное и дорогое оборудование, но и новые технологии. Даже если в ходе переработки отходов ПЭТФтары удастся успешно получить полупродукт (волокно, гранулы, хлопья), возникает вопрос: что делать дальше? Для ответа на него необходимы экспертиза и сертификация полученного материала (официально это может стоить от 4000 грн), а главное – технология производства какого-то конечного продукта.

Учитывая вышеизложенное, для реализации целей, поставленных в данной работе в качестве объекта исследования был выбран вторичный ПЭТФ, который представляет собой сложный термопластичный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Современные технологии переработки отходов ПЭТФ

Существующие способы переработки отходов ПЭТФ можно разделить на две основных группы: механические и физико-химические. Для нас практическое значение представляют

механические способы, а именно измельчение, которому подвергается ПЭТФ-тара. Данная задача может быть реализована с применением специальной дробилки, простейшая модель которой представлена на рис. 1.



Рис. 1. Измельчитель отходов (дробилка, модель ВЕРБ-400). Технические характеристики дробилки: производительность для гранулята — 45...50 кг/ч; для порошка — 10...13 кг/ч; частота вращения фрезы — 400 об/мин; частота колебаний фрезы — 20 Гц; мощность привода вращения — 22,8 кВт; мощность пневмопривода — 1,5 кВт

Применение подобных дробилок позволяет получить вторичный ПЭТФ в виде гранул, флексов или крошки. Как показывает опыт [8], переработка вторичного ПЭТФ в изделия затруднена из-за его стойкости к повышенной температуре. Это сильно усложняет литье под давлением и экструзию. Поэтому в данной работе предлагается переработка вторичного ПЭТФ методом компрессионного прессования, при котором полимерное связующее доводится не до температуры плавления, а до температуры размягчения (для ПЭТФ около 260 °C).

Исследования физико-механических свойств экспериментальных образцов из вторичного ПЭТФ

Полученные по предлагаемой технологии экспериментальные образцы всесторонне

исследовались в соответствии со стандартными методиками. Результаты испытаний образцов, изготовленных из вторичного ПЭТФ, приведены в табл. 2. Учитывая тот факт, что вторичная переработка в соответствующей мере приводит к изменению свойств материалов, было проведено сравнение полученного вторичного и промышленного первичного ПЭТФ.

Таблица 2 Физико-механические свойства ПМ

Свойства	ПЭТФ первичный	ПЭТФ вторичный
Плотность, кг/м ³	1400	1150
Прочность, МПа:		
- при сжатии	70	50
- при изгибе	110	90
Ударная вязкость по Шарпи, к $Д$ ж/м 2	30	20
Твердость по Бринел- лю, МПа	110	95
Теплостойкость по Вика, °C	140	115

Анализ данных табл. 2 показал, что в целом, эксплуатационные характеристики ПЭТФ при вторичной переработке уменьшаются незначительно и материал остается достаточно работоспособным. Это свидетельствует в пользу применения отходов ПЭФТ в различных отраслях машиностроения.

Следует отметить, что в случае вторичного ПЭТФ увеличивается температура стеклования и снижается температурный коэффициент линейного расширения — характеристики, связанные с подвижностью как структурных элементов макромолекулярных цепей, так и элементов надмолекулярных образований.

Это указывает на заметное ограничение сегментальной подвижности макромолекул связующего за счет образования дополнительных связей и сшивок.

Таблица 3

Сравнительная таблица эксплуатационных свойств ПМ

Показатель	Вторичный ПЭТФ	ПЭВД (ГОСТ 16337-77)	ПЭНД (ГОСТ 16338-77)	Полипропилен (ТУ 6-05-1105-73)
Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	1150	900939	949953	900910
Теплостойкость по Вика, °С	115	8090	128134	95100
Ударная вязкость, кДж/м ²	20	-	80	33
Прочность при сжатии, МПа	50	12	2036	60

В табл. 3 приводится сравнительная характеристика исследуемого материала и широко используемых аналогов — плавких термопластичных материалов производства стран СНГ.

Из данных, представленных в табл. 3 можно сделать несколько выводов. Материал из вторичного ПЭТФ обладает относительно высоким значением теплостойкости, плотности и прочности при сжатии. Показатели ударной вязкости несколько меньше в сравнении с первичными термопластичными материалами. Это накладывает некоторые ограничения на использование вторичного ПЭТФ. Но для ненагруженных узлов трения машин и механизмов ударная вязкость полученного вторичного полимера более чем достаточна.

Также было установлено, что исследуемый материал работоспособен в широком интервале температур: от минус 30 до плюс 90 °С. Дополнительные исследования показали, что полученный вторичный ПЭТФ устойчив к действию кислот, щелочей и агрессивных газов.

Представленная выше комбинация свойств полученного вторичного ПЭТФ позволяет наравне с первичным отнести его к классу конструкционных полимерных материалов. Это в свою очередь открывает полученному вторичному полимеру соответствующие области применений (рис. 2, 3).



Рис. 2. Фотоснимки экспериментальных втулок из вторичного ПЭТФ

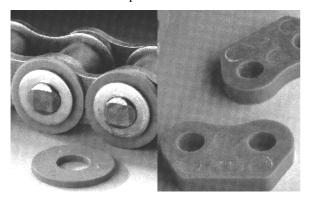


Рис. 3. Фотоснимки экспериментальных предохранительных сегментов для цепей грузоподъемника из вторичного ПЭТФ

Выводы

На основе представленных в статье исследований можно сделать вывод, что использование отходов ПЭФТ целесообразно в двух направлениях:

- переработка вторичного ПЭТФ в пластики конструкционного назначения;
- создание композиционных материалов на основе вторичного $\Pi \Im T \Phi$.

Согласно принципам рационального природопользования, рекомендуемые в статье направления переработки вторичного ПЭФТ более перспективны с экологической и экономической точки зрения, в сравнении с его захоронением, пиролизом или другим методом утилизации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Новые конструкционные материалы. Стратегия бизнеса, пути внедрения. Обзор по материалам семинара) [Текст] // Пластические массы. – 2001. – № 11. – С. 36.
- Ким, С. Прогноз «2010 год надежд» [Текст] / С. Ким. – Химический журнал [The Chemical Journal]. – 2010. – № 2. – С. 1–5.
- 3. Запольський, А. К. Основи екології [Текст] / А. К. Запольський, А. І. Салюк. К.: Вища шк., 2005. 382 с.
- 4. Мирный, А. Н. Прогнозы изменения состава ТБО крупных городов России [Электрон. ресурс]: по данным 4-го Межд. Конгресса по управлению отходами, 2005 // портал Экосистем ООО «Экологическая экспертиза», 2007. Режим доступа: http://www.ecoekspert.ru/art/ecsaf/sub1/74.html
- Харченко, Д. А. Переработка отходов полимеров [Текст] / Д. А. Харченко, Н. Т. Арламова, Т. В. Хохлова // 3б. доповідей IV Міжн. наукпракт. конф. молодих вчених «Екоінтелект-2009». Д.: ДІІТ, 2009. С. 106–107.
- 6. Механические свойства смесей полиэтилена с полиэтилентерефталатом [Текст] / Р. Д. Максимов [и др.] // Механика композитных материалов. 2003. т. 39, № 3. С. 291–300.
- 7. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов [Текст] [пер. с англ.] / под ред. М. Л. Берштейна, С. П. Ефименко. М.: Металлургия, 1989. 576 с.
- Арламова, Н. Т. Современные технологии переработки полимерных отходов ПЭТФ [Текст]: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф. [«Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»] / Н. Т. Арламова, О. В. Розгон. Миколаїв: Нац. ун-т кораблебудування, 2011. С. 147–150.

Поступила в редколлегию 28.10.2011. Принята к печати 01.11.2012.

Н. Т. АРЛАМОВА, М. В. БУРМІСТР, Т. В. ХОХЛОВА, О. В. РОЗГОН, М. Л. СОРОКА

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

У статті проаналізовані переваги й недоліки сучасних технологій переробки відходів поліетилентерефталату (ПЕТФ), а також обсяги накопичення ПЕТФ-тари. Встановлено, що експериментальні зразки із вторинного ПЕТФ, отримані методом компресійного пресування, мають експлуатаційні властивості, які дозволяють використовувати їх у ненавантажених вузлах тертя машин і механізмів.

Ключові слова: полімери, вторинний полієтилентерефталат, переробка, відходи

N. T. ARLAMOVA, M. V. BURMISTR, T. V. KHOKHLOVA, O. V. ROZGON, M. L. SOROKA

ECOLOGICAL ASPECTS OF RECYCLING THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE MATERIALS

The advantages and defects of modern technology treatment of polyethylene terephthalate (PETF) wastes, and amounts of the accumulation PETF-tares are analyses in article. Has been established that exploitative properties of experimental samples from secondary PETF, development by method compressed pressing, allowing their use in non-loading friction knots of the machines and mechanisms.

Keywords: polymers, secondary polyethylene terephthalate, recycling, waste