

УДК 67.08:66.03

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ И ПРОБЛЕМЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Шахова В.Н., Воробьева А.А., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

Данная статья представляет собой обзор современных технологий переработки полимерных отходов различных видов, тоннажности и состояния. Обоснована актуальность утилизации полимерных отходов, представлены основные сведения по методам переработки, их преимущества и недостатки. Рассмотрены направления утилизации наиболее распространенных видов полимерных отходов и указаны получаемые при их повторной переработке вещества, материалы и изделия. При рассмотрении технологий утилизации внимание уделяется проблемам их использования, к которым относятся: извлечение полимерных отходов из общей массы бытовых отходов, разделение полимерных отходов по видам полимеров, особенности повторной переработки полимеров, экологичность процессов утилизации полимеров. Подчеркивается необходимость развития селективного сбора отходов, необходимость принятия законов, регламентирующих и стимулирующих утилизацию полимерных отходов, необходимость в обмене опытом между странами, проведения научных исследований по совершенствованию существующих и разработке новых эффективных технологий утилизации.

Ключевые слова: полимерные отходы, утилизация, вторичные ресурсы, саморазлагающиеся полимеры, композиционные материалы, термохимическая переработка

MODERN TECHNOLOGY PROCESSING OF POLYMER WASTE AND PROBLEMS THEIR USE

Shakhova V.N., Vorobeva A.A., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S.

Federal Educational Institution of Higher Education Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir; e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

This article presents a review of modern technology processing of polymer wastes various types, tonnage and condition. The urgency of disposal of plastic waste, presents basic information on methods of processing, their advantages and disadvantages. The directions of the recycling of the most common types of polymer waste and specified obtained by their recycling of substances, materials and products. When considering recycling technologies emphasis to the problems of their use, which include removing polymer waste from the total mass of domestic waste, separation of waste by polymer types of polymers, especially for recycling of polymers, environmental recycling processes of polymers. Focuses to the need to develop selective waste collection, the need to adopt laws regulating and stimulating the recycling of polymer waste, the need to exchange experiences between countries, conducting research to improve existing and develop new effective technologies of recycling.

Keywords: polymer waste, recycling, secondary resources, selfdegradable polymers, composite materials, thermochemical processing

В современном мире полимеры находят широкое применение, в первую очередь в качестве конструкционных и упаковочных материалов из пластмассы [5], и с каждым годом объемы их производства и потребления только увеличиваются. А значит, постоянно увеличивается количество образующихся при этом отходов, переработка которых актуальна, с одной стороны, из-за необходимости защиты окружающей среды от накопления в ней отходов, а с другой стороны, из-за возможности снижения себестоимости производства новых материалов и изделий за счет экономии первичного сырья, в первую очередь такого, как нефть.

При переработке полимерных отходов следует учитывать большое разнообразие видов пластмасс, представляющих собой смеси полимеров с различными добавками, которые в большей или меньшей

степени являются токсичными веществами [4]. Кроме того, промышленные синтетические полимеры являются относительно устойчивыми соединениями, которые в течение долгого времени не поддаются разложению под действием окружающей среды и надолго сохраняются в ней в виде загрязнений [1, 4, 5].

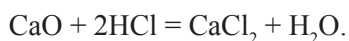
В связи с этим традиционно применяемые для большинства отходов методы – сжигание и захоронение на свалках и полигонах – малоэффективны для полимерных отходов. Захоронение является наименее приемлемой технологией утилизации не только по причине больших сроков разложения полимеров, но также из-за сравнительно невысокой плотности пластиков, а следовательно, большего объема при одинаковой с другими типами отходов массе [10]. А с учетом малого срока службы упаковочных материалов,

а значит быстрых темпов накопления отходов, возникает необходимость в больших площадях для захоронения, что приводит к деградации территорий [6, 11] и экономически нецелесообразно.

Сжигание полимерных отходов является наиболее простым методом их переработки, так как не требует предварительной подготовки отходов (лишь в ряде случаев необходимо дробление на крупные куски [1]) и позволяет утилизировать полимерные отходы совместно с другими отходами. Эффективность сжигания связана с хорошей теплотворностью полимерных отходов и ростом цен на невозобновляемые органические виды топлива. По различным оценкам на сегодня сжигается до 40 % полимерных отходов [6].

Однако при сжигании полимерных отходов образуются токсичные газы, наибольшую опасность среди которых представляют фураны и диоксины, возникающие при сжигании хлорсодержащих отходов [1]. Поэтому необходимо проводить дожигание отходов при температурах 1200–1400 °С, при которых токсичные соединения распадаются, очищать дымовые газы при помощи сорбционных методов очистки или сухой очистки, заключающейся во введении в газы пыли негашеной известки, оксида магния или гидроксида натрия, которые взаимодействуют с токсичными продуктами горения и образуют безвредные соединения.

Например, негашеная известь нейтрализует хлористый водород по реакции



При этом наиболее перспективной является применение технологии сжигания полимерных отходов в металлургическом производстве для получения энергии и восстановителей, прежде всего в доменных печах. Это позволяет избежать выброса токсичных продуктов сгорания за счет высоких температур, а большой расход отходов позволяет даже в печах среднего объема утилизировать большое их количество [6, 8].

Другим направлением, которое позволяет сократить темпы накопления полимерных отходов в окружающей среде, является разработка и применение саморазлагающихся полимеров, которые сохраняют свои свойства в течение периода эксплуатации, а затем происходит их расщепление под действием бактерий, ультрафиолетового излучения и воды [1].

Наиболее разработана и распространена технология создания биоразлагаемых полимеров, которые расщепляются под действием бактерий. Эти материалы достаточно

широко используются в пищевой упаковке и медицине, а их отходы используются в производстве биогаза и удобрений. В настоящее время биоразлагаемые полимеры получают по одной из следующих технологий [1, 2]:

1. Производство биосинтезируемых сополимеров, таких как полигидроксibuтират или полигидроксивалерат, извлекаемых из биомассы бактерий определенного штамма, который культивируют на углеводных питательных средах. На основе этих сополимеров получают материал, называемый Biopol (фирма ICI, Великобритания).

2. Синтез из природных соединений, в основном полисахаридов (главным образом крахмала, а также целлюлозы и хитина), некоторых видов белков и других органических соединений (например, молочной кислоты, из которой получают широко применяемый полилактид) с добавлением разных добавок, в основном пластификаторов.

3. Производство биосинтетических полимеров на основе крупнотоннажных полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и полиэтилентерефталат) с природными добавками, которые инициируют и ускоряют распад макромолекул полимера. Для этих целей используют различные полисахариды (в основном крахмал), содержание которых может достигать 60 %.

В отличие от биоразлагаемых два других типа разлагающихся полимеров представляют собой композитные материалы, содержащие соединения, ускоряющие и усиливающие деструкцию полимеров под действием ультрафиолета (фотодеградация), а также воды и водных растворов кислот, щелочей, солей (гидродеструкция).

В случае фотодеградации в состав композиции дополнительно вводят стабилизаторы, обеспечивающие необходимый срок службы материала. Среди светочувствительных материалов отмечают сополимеры этилена с окисью углерода, стирола с винилкетонами, полиолефиновые пленки с акриловыми покрытиями. У этих полимеров скорость разложения сопоставима со скоростью разложения бумаги и картона, а продукты распада приводят к загрязнению окружающей среды, в то время как продуктами распада под действием бактерий или водных сред являются только углекислый газ и вода [1].

Со временем фотодеградация начинает сопровождаться распадом под действием бактерий, поэтому добавки, способствующие фотодеградации, часто вводят в биоразлагающиеся композитные полимеры [1].

Водорастворимые полимеры изготавливают с добавлением поливинилового спирта, поливинилпирролидона, смесей поливинилового спирта и полиоксиалкиленов. После их частичного или полного растворения продолжается биологическое разложение продуктов [1].

Преимуществами биоразлагаемых полимеров является использование природных возобновляемых ресурсов и возможность полного разложения при попадании в окружающую среду (за исключением биосинтетических полимеров). Недостатками подобных полимеров являются относительно высокая стоимость добавок, в большинстве случаев более низкие эксплуатационные характеристики и вероятность, что разложение полимера начнется до истечения срока эксплуатации [2, 5].

Кроме того, недостатками всех выше рассмотренных технологий является частичная или полная ликвидация полимерных отходов, приводящая к потере материалов, которые могут быть использованы в качестве вторичных ресурсов. Поэтому более перспективна переработка полимерных отходов для их дальнейшего использования в различных химико-технологических процессах. При этом становится необходимым селективный от остальных отходов, а в ряде случаев и отдельный по видам полимеров сбор и дальнейшая сортировка отходов. Для выбора технологии переработки необходимо учитывать тонажность и однородность полимерных отходов, а также востребованность получаемых вторичных ресурсов и производимых из них материалов и изделий.

Переработка полимерных отходов возможна по двум направлениям: непосредственное использование полимеров и предварительные деполимеризация или разложение с получением вторичных сырьевых ресурсов. При этом следует различать переработку отходов из термопластов, которые способны обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное либо вязкотекучее состояние, и реактопластов, переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала.

При непосредственном использовании отходов термопластов они по завершении сортировки подвергаются мойке, сушке и измельчению [8]. Затем они подвергаются пластикации, а полученный расплав перерабатывается в изделия, гранулы или таблетирован. При этом к измельченному термопласту добавляются различные добавки: модификаторы, стабилизаторы, пиг-

менты и красители [1, 8], а в случае гранулирования и таблетирования в большинстве случаев измельченные отходы смешивают с первичным сырьем [3, 8].

По такой схеме происходит в основном переработка отходов производства, главным образом на том же предприятии, на котором отходы образуются. При этом термопласты подвергают в основном только измельчению, а затем смешивают с первичным сырьем. Это связано с тем, что по своим свойствам отходы производства практически не отличаются от первичного сырья. В случае с отходами потребления их в основном гранулируют и таблетировывают, а затем перерабатывают в другие изделия. Переработка термопластов проводится в основном при помощи литья под давлением, экструзии, интрузии, каландрования и прессования.

Однако у этого метода утилизации термопластов есть свои ограничения, связанные в первую очередь с тем, что у вторичного полимерного сырья нестабильные и худшие физико-механические свойства по сравнению с первичным полимерным сырьем. Ухудшение свойств происходит за счет частичной деструкции и возможного наличия неполимерных включений, особенно в отходах потребления [1, 10]. Это приводит к невозможности бесконечной переработки термопластов, усложнению процесса переработки и снижению свойств получаемых изделий, которые в итоге могут не соответствовать предъявляемым требованиям. Кроме того, изделия из вторичных полимеров часто имеют худший внешний вид [4, 10].

Поэтому из вторичных термопластов получают изделия, к которым не предъявляют высоких требований (например, мусорные пакеты) или используют их в качестве добавки к первичному сырью. Также возможна химическая модификация вторичных полимеров путем сополимеризации с различными мономерами [1].

В случае переработки реактопластов их измельчают и используют в качестве активного наполнителя, добавляя к основному сырью. Их используют благодаря наличию небольшого количества несшитого полимера и возможности использования наполнителя. Особенную сложность представляет переработка отходов стеклопластиков из-за высокой прочности наполнителя. Измельченный стеклопластик называют органоминеральным наполнителем и применяют как модификатор в производстве полимерных изделий, который уменьшает время отверждения и повышает физико-механические свойства [3].

Так как одной из основных проблем при утилизации полимерных отходов является их сортировка, то разрабатывают технологии по переработке смесей различных полимеров в готовые изделия, в основном строительные [1, 12, 13] – блоки, плиты, черепицу и др. При этом часть полимерных отходов переводят в расплавленное состояние, и они выступают в роли связующего для части отходов, остающихся в твердом состоянии. В этом случае основной проблемой является уменьшение цикла переработки, чтобы снизить вероятность деструкции полимеров. Перспективными методами в данном случае являются интрузионное литье и экструзионное прессование [10].

В ряде случаев полимерные отходы применяют в качестве наполнителя или связующего в производстве композиционных материалов (композитов), в основном строительного назначения. Наиболее распространенными композитами являются полимербетон и полимерпесчаные композиты, представляющие собой затвердевшую смесь полимера с минеральным заполнителем – кварцевым песком, щебнем, стеклом и т.д. Иногда эти названия приравниваются к синонимам, но, по мнению авторов данной статьи, это разные понятия, так как полимербетон получают путем заливки подготовленной смеси в форму, а полимерпесчаный композит изготавливают методом горячего прессования. Другим отличием может являться применяемый заполнитель, по которому можно также выделить полимеркерамику и полимерцемент. Также широко распространены технологии производства полимерно-древесных и полимерно-бумажных плит. Наибольший интерес при этом представляют технологии, по которым полимерные отходы утилизируются совместно с другими типами отходов [9, 14].

Для наиболее крупнотоннажных видов полимерных отходов в настоящее время разработаны технологии утилизации по следующим направлениям [3, 6, 8]:

- полиэтилен перерабатывают в дренажные трубы, пленки для сельскохозяйственного применения, тару в виде ящиков и канистр, а также применяют в качестве связующего при изготовлении композиционных материалов;

- полипропилен применяют для производства автомобильных деталей, к которым не предъявляют жесткие требования (вентиляционные патрубки, уплотнения, коврики и т.д.), а также используют в смесях с первичным полипропиленом или другими полиолефинами при литье под давлением (короба, корпуса) или экструзии (профили и полуфабрикаты);

- поливинилхлорид перерабатывают в линолеум, искусственные кожи и пленочные материалы, а также применяют в дорожном строительстве;

- полистирол перерабатывают в изоляционные панели, упаковочные материалы, утепляющую обшивку труб, профилей для оконных рам и полов, а также в полистиролбетон;

- полиэтилентерефталат в основном перерабатывают в волокна, также этот полимер применяется в производстве листов, пленки и преформ для бутылок, получаемых многокомпонентным литьем, при котором между слоями первичного полимера помещают вторичный материал (технология «бутылка в бутылку»), а также нетканых материалов (сорбентов, фильтров, утеплителей одежды, наполнителей для мебели и игрушек).

В тех случаях, когда непосредственная утилизация полимеров нецелесообразна, применяют их деполимеризацию термическими и термохимическими методами.

Среди этих методов наибольшее распространение получил пиролиз, представляющий собой термическое разложение полимеров, содержащих углеводороды, при температурах около 600 °С при отсутствии кислорода [6]. Газ, получаемый в результате пиролиза, используют в качестве топлива для получения рабочего водяного пара и для поддержания самого процесса пиролиза. Жидкотопливная фракция, получаемая при пиролизе, подлежит возгонке с целью получения дизельной, битумной, бензиновой и других фракций, а также каталитическому гидрокрекингу под действием водорода при температуре 330–450 °С и давлении 5–30 МПа. В результате гидрокрекинга происходит распад углеводородов тяжелых фракций и увеличивается выход бензина и топливных масел. Твердые продукты пиролиза представлены в основном гудроном и используются как компоненты различного рода защитных составов, смазок, эмульсий, пропиточных материалов и др.

Кроме того, при пиролизе многие полимеры за счет обратимости реакции полимеризации могут распадаться до мономеров, которые вновь используют для поликонденсации или в качестве добавки к первичному материалу, а при пиролизе поливинилхлорида можно получать соляную кислоту. Недостатком пиролиза является образование токсичных газообразных продуктов, хотя и в меньшем количестве, чем при сжигании полимерных отходов [7, 8].

В случае применения газификации [8], представляющей собой высокотемпературный процесс взаимодействия отходов или

продуктов их термической переработки с газифицирующими агентами, получают синтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода, применяемые в химической промышленности. В качестве газифицирующих агентов применяют воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода, а также их смеси. Остающийся после газификации твердый остаток содержит лишь минеральную часть отходов в виде золы или шлака и представлен в основном техническим углеродом.

Другим термохимическим методом является гидролиз, основанный на расщеплении полимеров водными растворами кислот при температурах до 200 °С и небольшом вакууме. Продукты гидролиза нейтрализуют, фильтруют, дистиллируют и вновь полимеризуют. В основном этот метод применяют для переработки отходов полиэтилентерефталата [4, 6, 7]. Недостатком метода является его относительная дороговизна из-за большого расхода водных растворов и длительности обработки.

Разновидностью гидролиза является гликолиз, в котором для деполимеризации используют гликоли. Процесс проводят при атмосферном давлении и температурах 210–250 °С. Получаемые продукты зависят от типа применяемого гликоля, его концентрации и применяются в получении полиэфиров, полимеров и высокомолекулярных спиртов. Этот процесс является практически безотходным, но изготовленные на основе полученного сырья пластмассы непригодны для пищевого использования. Другой разновидностью гидролиза является метанолиз, представляющий собой глубокое расщепление полимеров с помощью метанола при температурах свыше 150 °С и давлении 1,5 МПа. Продукты переработки специфичны (например, при переработке полиэтилентерефталата получают диметилтерефталат) и применяются только для получения полиэфиров. Следует учитывать токсичность и опасность продуктов метанолиза, необходимость тщательной очистки отходов в отличие от гидролиза и гликолиза, а также высокую стоимость проведения. На практике также применяют комбинацию методов гликолиза и метанолиза [7].

Также существует метод радиодеструкции, при котором химические связи в молекулах полимеров разрушаются с помощью нейтронов, гамма-излучения, бета-частиц, что способствует процессам фото- и термоокислительной деструкции и образованию низкомолекулярных продуктов. Однако этот метод пока не получил широкого распространения [6].

Из проведенного обзора следует, что в настоящее время разработаны и применяются технологии, которые позволяют утилизировать или ликвидировать полимерные отходы любых видов, тоннажности и состояния. Каждая из технологий обладает своими преимуществами и недостатками, что позволяет выбрать наиболее оптимальную из них для каждого конкретного случая утилизации. Наиболее перспективными при этом являются рекуперация отходов производства в том же технологическом процессе, в котором они образуются, а также производство композиционных материалов, пиролиз или гидролиз для отходов потребления, позволяющие получать вторичные ресурсы и производить из них востребованные в современном мире материалы и изделия.

Основными проблемами утилизации полимерных отходов по-прежнему остаются их извлечение из общей массы твердых бытовых отходов и сортировка по видам полимеров, снижение токсичности продуктов переработки, сравнительно высокая сложность и низкая рентабельность некоторых методов переработки. Однако утилизация полимерных отходов не только позволяет снизить темпы их накопления, которые в последнее время растут, но и является экономически выгодной, являясь источником прибыли для многих производителей.

Для решения проблем утилизации полимерных отходов необходимо более широкое внедрение селективного сбора твердых бытовых отходов, принятие законов, регламентирующих и стимулирующих утилизацию полимерных отходов, а также обмен опытом и технологиями между странами, проведение научных исследований по совершенствованию существующих и разработке новых эффективных технологий утилизации.

Список литературы

1. Базунова М.В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации отходов полимеров [Текст] / М.В. Базунова, Ю.А. Прочухан // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 875–885.
2. Биоразлагаемые полимерные материалы [Электронный ресурс] // Отраслевой портал Unipack.ru: сайт. – URL: Unipack.ru <http://ref.unipack.ru/13/> (дата обращения: 06.10.2016).
3. Бобович Б.Б. Переработка промышленных отходов [Текст]: учебник для вузов / Б.Б. Бобович. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 445 с.
4. Клинов А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов [Текст]: учебное пособие / А.С. Клинов, Беляев П.С., М.В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
5. Материалы будущего: перспективные материалы для народного хозяйства [Текст] / К. Бауман, Р. Бернст, Ф.Г. Бруне и др.; пер. с нем. А.Г. Екимова, Н.А. Катуркина, В.В. Михайлова, под ред. В.Н. Красовского. – Ленинград: Химия, 1985. – 240 с.

6. Основные направления переработки полимеров [Электронный ресурс] // ЭКО-процессинг: переработка, покупка ПЭТ, ПВХ, ПНД, ПП: сайт. – URL: <http://www.ekoprozess.ru/2015/04/18/основные-направления-переработки-полимеров/> (дата обращения: 06.10.2016).

7. Переработка пластика в России и Европе [Электронный ресурс] // Пиролиз. Оборудование по утилизации и переработке отходов: буровых отходов, нефтешламов, отходов бурения, резины, шин: сайт. – URL: <http://i-rec.ru/info/pererabotka-piroliz-plastika-i-plastikovyx-otxodov> (дата обращения: 06.10.2016).

8. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Ч. 3. Защита литосферы [Текст]: текст лекций по дисциплине «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» / сост. И.Г. Кобзарь, В.В. Козлова. – Ульяновск: изд-во УлГТУ, 2008 – 100 с.

9. Селиванов О.Г. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом [Текст] / О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов, Н.В. Селиванова, В.А. Михайлов, О.В. Савельев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 1, № 3(6). – С. 1956–1960.

10. Снежков В.В. Полимерные отходы – в готовые изделия [Электронный ресурс] // Аналитический портал химии

русской промышленности «Новые химические технологии»: сайт. – URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1266 (дата обращения: 06.10.2016).

11. Трифонова Т.А. Проблемы утилизации ТБО на полигонах [Текст] / Т.А. Трифонова, Н.В. Селиванова, Л.А. Ширкин, О.Г. Селиванов, М.Е. Ильина // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15, № 3–2. – С. 685–687.

12. Чухланов В.Ю. Новая защитная композиция на основе модифицированного вторичного полистирола для строительных конструкций [Текст] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Селиванова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–2. – С. 297–301.

13. Чухланов В.Ю. Разработка и исследование свойств защитного покрытия на основе модифицированного полиуретана [Текст] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Чухланова // Фундаментальные исследования. – 2014. – №6–7. – С. 1365–1368.

14. Чухланов В.Ю. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя [Текст] / В.Ю. Чухланов, Ю.В. Усачева, О.Г. Селиванов, Л.А. Ширкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 12. – С. 52–55.