

Серия: Рациональное использование материальных ресурсов

Канд. техн. наук В.С ЛЕВИН, И.С. ОЧКУР, Р.И. КОВАЛЕВА, В.И. КОРОСТЕЛЕВ, И.К. ЦАРЕВ, Г.П. ВЕЛИЧКО, Е.Е. НЕСТОРЕНКО

ОРГАНИЗАЦИЯ СБОРА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Обзорная информация

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Организация сбора и подготовка отходов к переработке	
Переработка и использование отходов пластмасс	
Рекомендации и предложения	13
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	16

УДК 678.028.6.004.8

Рассматривается современное состояние использования полимерных отходов в СССР. Освещаются вопросы организации сбора этих отходов, подготовка их к переработке. Приводятся сведения о технологических решениях в области переработки, направлениях использования отходов. Дается характеристика отечественного оборудования, приводятся технологические схемы, используемые для регенерации полимерных отходов.

Научный редактор канд. техн. наук С. А. ВИЛЬНИЦ

Канд. техн. наук Владимир Семенович Левин, Иван Степанович Очкур, Раиса Ивановна Ковалева, Валерий Иванович Коростелев, Иван Кириллович Царев, Галина Порфирьевна Величко, Елена Ефимовна Несторенко

Введение

В последние годы проблема пластмассовых отходов стала занимать одно из важнейших мест в мире. Это объясняется значительным ростом производства полимерных материалов и расширением областей их применения в различных отраслях [1].

Использование значительных количеств пластических масс для производства изделий одноразового пользования или с кратковременным сроком службы создаст дополнительные источники образования отходов. Это ведет к росту количества образующихся отходов, вызывающих угрозу загрязнения окружающей среды и даже создающих угрозу для здоровья людей [2—6].

Проблема отходов ярко характеризуется заявлением, сделанным Р. Дюбо на конференции ЮНЕСКО, «Уничтожение отходов превратилось в такую же острую проблему, как и производство ресурсов. К тому же, не менее очевидным является тот факт, что в перспективе производство ресурсов будет зависеть от использования отходов. В противном случае человек превратит свою биосферу в огромную свалку мусора» [7].

Вместе с тем пластмассовые отходы являются дополнительными источниками сырьевых ресурсов и энергетических запасов [4, 7].

Количество пластмассовых отходов в общем числе отходов в развитых странах составляет 6-10% [11], а соотношение основных полимерных материалов составляет [10, 12]: полиолефины - 40-60%, поливинилхлорид -10-20%, полистирол - 10-20%, прочие пластмассы - 5-10%. Учитывая важность и актуальность проблемы использования пластмассовых отходов правительствами развитых стран приняты специальные законы и постановления, направленные на сокращение отходов, загрязняющих окружающую среду, за счет их переработки, утилизации или уничтожения.

Таблица 1 Возможные к сбору ресурсы вторичного полимерного сырья, тыс. т

Виды полимерных отходов	1977	1978	1979	1980
Полиэтилен,	166,8	208,5	261,6	342,5
в том числе:				
технологические отходы	45,7	53,0	74,7	93,1
изношенные изделия	121,1	155,5	186,9	249,4
Полистирол,	51,0	55,1	67,3	87,5
в том числе:				
технологические отходы	27,5	28,0	38,8	47,1
изношенные изделия	23,5	27,1	28,5	40,4
Поливинилхлорид,	150,4	162,5	186,2	217,1
в том числе:				
технологические отходы	29,8	33,0	41,2	54,9
изношенные изделия	120,6	129,5	145,0	162,2
Поликапроамид,	58,6	61,4	69,0	78,2
в том числе:				
технологические отходы	47,5	50,1	57,5	66,4
изношенные изделия	11,1	11,3	11,5	11,8

В Советском Союзе этим вопросам уделяется серьезное внимание. На XXV съезде КПСС большое внимание было уделено более рациональному использованию ресурсов, в том числе за счет снижения материалоемкости продукции, применения более дешевых и аффективных материалов, а также экономного их расходования, В решении этой задачи важная роль принадлежит вовлечению в хозяйственный оборот попутных и вторичных продуктов, в том числе и отходов полимерных материалов.

Несмотря на то, что за годы десятой пятилетки производство полимерных материалов и синтетических смол увеличится более чем в 2 раза, к 1980 г. все же будет ощущаться дефицит пластических масс и, в первую очередь, термопластов, что и определяет основное направление утилизации отходов — создание дополни тельной сырьевой базы.

Ресурсы вторичного полимерного сырья в нашей стране представлены в табл. 1.

Таким образом, проблема пластмассовых отходов имеет важнейшее народнохозяйственное значение как в области защиты окружающей среды, так и в экономическом отношении.

Организация сбора и подготовка отходов к переработке

Пластмассовые отходы образуются при производстве и переработке полимерных материалов, а также в результате выхода из строя изделий из пластмасс. Как показал анализ, подавляющую часть отходов пластмасс составляют вышедшие из употребления изделия из полимерных материалов, находящиеся в бытовом мусоре.

На рис. 1 представлены основные группы отходов полимерных материалов, получивших

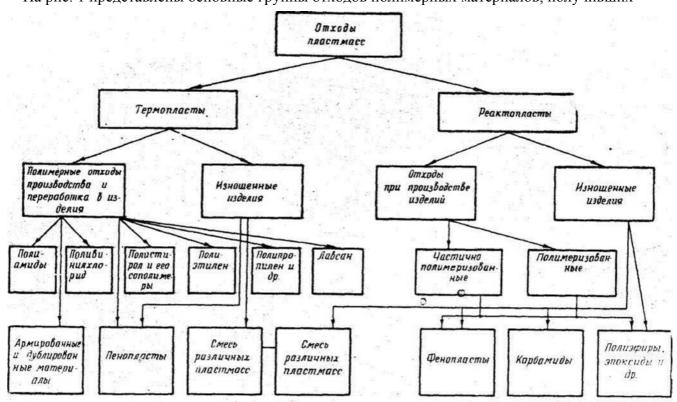


Рис. 1. Основные группы отходов пластмасс

наиболее широкое распространение для производства изделий в промышленности пластмасс.

Отходы, образующиеся при переработке полимеров методами литья под давлением, экструзии, выдувного формования и. т. п., при большом ассортименте перерабатываемых материалов целесообразно перерабатывать непосредственно на местах их образования, используя, системы околомашинной переработки.

В случае переработки крупных партий материалов одного вида или при наличии крупногабаритных некондиционных изделий предпочтительнее организация сбора отходов с

последующей централизованной подготовкой их и использованием полученного продукта в основном производстве. Однако в этом случае необходим, сбор отходов по виду материала и цвету.

Разнообразие процессов переработки полимеров не всегда позволяет использовать отходы на местах их образования (отходы производства химических волокон). Утилизация этих видов отходов требует специальных методов и производственного оборудования. Сбор подобных отходов должен осуществляться по маркам материала, цвету и форме отходов. Это обеспечивает высокое качество получаемых вторичных материалов.

Вышедшие из употребления изделия из полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида представляют, в основном, упаковку одноразового пользования и разрушившиеся изделия бытового назначения. Правильный сбор и обработка отходов имеют большое значение для последующей переработки — отходы должны быть достаточно полноценным сырьем. Кроме того, они определяют и экономичность процесса регенерации отходов, так как эти стадии с трудом поддаются механизации и требуют больших затрат ручного труда в случае некомпактных источников сбора отходов. В решении вопроса организации сбора и подготовки промышленные отходы занимают преимущественное положение, так как они являются отходами компактных источников, легко поддаются селективному сбору, не требуют сортировки, и их подготовка и переработка может быть осуществлена достаточно легко.

В настоящее время из компактных источников можно заготавливать изношенные полиэтиленовые мешки из-под минеральных удобрений, изношенные сетеснастные материалы из поликапроамидного волокна. Ресурсы этих видов отходов приведены в табл.2.

Таблица 2

Потенциальные ресурсы вторичного полимерного сырья, тыс. т/год 1979 1980 1977 | 1978 Материал Изношенная поли этиленовая пленка сельскохозяйственного назначения 44.5 62,3 8.0 14,2 Мешки из-под минеральных удобрений 10,4 18.5 18.3 19.2 Изношенные сетеснастные материалы Вышедшие из употребления изделия народнохозяйственного назначения 87.6 109,3 126,7 151,2 из полиэтилена 23.7 27,2 28,4 Вышедшие из употреблении изделия народнохозяйственного назначения из полистирола 116,1 124,8 140,2 147,4 Вышедшие из употребления изделия народнохозяйственного назначения из поливинилхлорида

Отходы в компактных источниках сбора содержат поверхностные загрязнения, но являются однородным по составу продуктом, что позволяет не производить сортировку отходов по виду материалов. Однако для получения регенерированных продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в качественные изделия, процессы подготовки изношенных изделий из компактных источников сырья должны включать стадии очистки от загрязнений.

Для повышения эффективности очистки отходов изношенные изделия из пленочных отходов предварительно измельчают до размеров 8-15 мм, а изделия из волокон режутся на куски, удобные для загрузки в моечные аппараты.

Таким образом, основным методом подготовки промышленных отходов термопластичных материалов к переработке является их измельчение с последующим использованием полученного вторичного сырья в виде добавки к первичным материалам для производства изделий основной по номенклатуре или в качестве самостоятельного сырья. Для осуществления процессов подготовки промышленных отходов используется, в основном, измельчающее оборудование (табл. 3) или агломерирующее [6, 7].

Очистка отходов от загрязнений может быть осуществлена различными способами: путем обработки материалов в воде или водных растворах моющих средств, а также неводных средах,

фильтрацией растворов или растворов полимеров, гравитационным разделением.

Наиболее простым и экономичным является отмывка отходов пластмасс в водных и неводных средах на аппаратах периодического или непрерывного действия.

Для обработки пленочных отходов пластмасс серийно выпускается ножевая дробилка мокрого измельчения [1, 2] в комплекте со шнековыми промывателями.

Основные технические данные

Производительность, кг/час	до 170
Диаметр ротора измельчителя, мм	300
Скорость вращения ротора, об/мин.	1000
Количество секций промывателя, шт	3
Расход моющего раствора, $M^{3}/4$	4,9
Установленная мощность, кВт	21,1
Габаритные размеры, мм	4820X1300X1100
Масса, кг	1870
Цена, тыс. руб.	9

Бывшие в употреблении полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного назначения или пленочные изделия загружаются в измельчитель. Одновременно в измельчитель подается вода. В результате интенсивного ударного воздействия происходит отделение загрязнений от поверхности пленки и их перевод в моющую среду. Соотношение подаваемой пленки и воды составляет 1:10 - 1:15.

Таблица 3 **Характеристика отечественного измельчающего оборудования**

	Основные технические данные												
Наименование, тип, модель или марка	Назначение и область применения	производительность, кг/ч	наибольшие размеры перерабатываемых пустотелых отходов, мм	размер получаемой крошки, мм	диаметр отверстий в калибровочной решетке, мм	диаметр ротора, мм	скорость вращения ротора, об/мин	мощность электродвигателя, кВт	ма мм	масса, кг	Цена, тыс. руб.	Завод изготовитель	
Измельчители: ИПР-100-1-А	Переработка отходов термо- пластов до раз- меров, обеспе- чивающих воз- можность их вторичной пе- реработки в червячных ма- шинах	25—60	100x50x50	5	6; 8	100	1500	1	520x46Ox1015	80	0,44	Кузнецкий завод поли- мерного ма- шинострое- ния	
ИПР-150М	То же	50—150	150x75x75	5	6; 8	150	1300	3	960x590x1410	298	1,05	»	
ИПР-300М		160X600	300x150x150	5	6; 8	300	760	18,5	1380x1095x1945	1340	3,4	»	
ИПР-450М		350 X X1000	400x200x200	5	6; 8	450	750	27,5	1885x1600x 2285	280	-	»	

Образующаяся пульпа направляется в трехсекционный поисковый промыватель. Отмываемый продукт проходит последовательно все три секции. Вода для промывки пленки подается в аппараты противотоком.

Каждая секция состоит из корпуса со штуцерами для подачи воды и сетчатым дном для слива

промывных вод и двух шнеков, имеющих по два взаимопротивоположных витка, что обеспечивает интенсивное перемешивание отмываемого материала. Последовательное использование промывных вод в каждом аппарате позволяет достичь эффективной отмывки при минимальном расходе промывных вод.

В качестве моющей среды могут быть использованы горячая и холодная вода, горячие водные растворы моющих средств и другие вещества.

Отмывка изношенных изделий из волокнистых материалов может быть осуществлена в стиральных машинах периодического действия (тип СМО-100). Очистка отходов от загрязнений производится вводном растворе моющего средства «Прогресс» и тринатрийфосфата, соотношение которых составляет 1:2. Концентрация моющих средств в моющем растворе обеспечивает эффективную отмывку отходов от загрязнений и возможность биоочистки сточных вод. (Содержание моющего средства «Прогресс» в водах не превышает 20 кг/л).

Сильно загрязненные отходы предварительно обрабатываются отработанным стиральным раствором в течение 10-15 мин.

Стирка отходов осуществляется горячим моющим раствором с температурой 80— 90° С в течение 30-40 мин., после чего отходы трехкратно промываются. Первая промывка производится горячей водой при температуре 70— 80° С в течение 10—15 мин., вторая — при температуре 60— 70° С, третья — холодной водой при температуре 15— 30° С. Вода на промывку проходит последовательно все стадии процесса отмывки, что позволяет снизить расход воды на промывку до 2—3 м 3 /т.

Сушка пленочных материалов после их отмывки осуществляется в сушилках, работающих по принципу взвешенного слоя (тип ВС-800 СП-60), или ленточных (тип СЛ-10), полочных и т. Д.

Сушка отмытых изделий из волокнистых материалов осуществляется в ленточных или полочных сушилках.

С целью более полного отделения загрязнений используется сочетание устройств пассивного отделения загрязнений за счет разности плотностей материала отходов и минеральных загрязнений и активного за счет интенсивного перемешивания отходов в водной среде в шнековых аппаратах.

Также для очистки отходов от загрязнений могут быть использованы аппараты роторного типа.

Изношенная полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного назначения в результате эксплуатации претерпевает изменения, которые без специальных и дорогостоящих методов не позволяют получить материал со свойствами на уровне первичных материалов. В связи с этим области применения регенерированного продукта ограничены.

Вышедшие из употребления мешки из-под минеральных удобрений являются полноценным сырьем, и вторичный материал, получаемый из них, по уровню свойств соответствует первичному продукту и может использоваться для его замены.

В связи с этим изношенная полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного назначения и мешки из-под минеральных удобрений должны собираться и перерабатываться раздельно.

Организация сбора и заготовки изношенных сетематериалов из поликапроамида не представляет трудности. Подготовку отходов заключается в их очистке от поверхностных загрязнений в водных растворах моющих средств с последующей сушкой и диспергированием для переработки во вторичный гранулированный продукт.

Условия сбора отходов производства химических волокон определяют выбор метода переработки:

непосредственная переработка отходов во вторичные материалы, способные к термоформованию, требует сбора вторичного сырья строго по видам;

методы деполимеризации отходов позволяют производить сбор отходов по типу перерабатываемого материала;

методы текстильной и механической обработки требуют сбора отходов определенного вида.

Методы переработки промышленных отходов поливинилхлорида, содержащих тканевую основу, позволяют перерабатывать практически все виды отходов этого полимера, что облегчает их сбор и исключает необходимость сортировки.

Таким образом, сбор промышленных отходов термопластичных материалов, в случае, когда они не используются непосредственно в местах и процессах их образования, должен осуществляться по видам сырья, цвету материала и форме отходов, что обеспечивает возможность выбора экономичного процесса их переработки и высокое качество получаемого вторичного сырья. В результате обработки промышленных отходов полимерных материалов получают продукты, полностью готовые к переработке методами, традиционными в промышленности пластмасс.

Для уменьшения объема отходов при их транспортировке пленочные материалы уплотняются механическим способом на прессах.

Огромную часть общих пластмассовых отходов» составляют бытовые отходы, выделение которых из бытового мусора затруднено. Полимеры в мусоре находятся в смеси с большим числом других, компонентов (бумага, картон, дерево, стекло, керамика, металлы и другие). Содержание полимерных отходов в бытовом мусоре различно.

Выделение полимерных отходов из бытового мусора сложно и экономически нецелесообразно при существующих системах организаций сбора и заготовки.

В Японии была сделана попытка убедить население собирать полимерные отходы отдельно от остального бытового мусора. Благодаря массовой пропаганде и поддержке общественности были получены положительные результаты. Около 70% попадающих в мусор синтетических отходов удается собирать таким образом, причем чистота их составляет около 80% [5, 8].

Аналогичные мероприятия проводятся в США, Англии, ФРГ[5].

Наиболее приемлемым способом переработки полимерных отходов, содержащихся в бытовом мусоре, является их переработка вместе с мусором: сжиганием, спеканием в блоки с последующим захоронением, вывозом на санитарные контролируемые свалки. Однако при наличии дефицита полимерных материалов предпочтительнее является способ извлечения полимерных отходов из мусора.

В настоящее время предпринимаются усилия по выделению из бытового мусора компонентов, которые могут быть использованы в качестве сырья. В Риме действует автоматическая установка по переработке бытового мусора и его разделению па бумагу, пищевые отходы, металлы и другие вещества. Планируется и выделение пластмасс, которые в настоящее время сжигаются [8]. Разрабатываются методы извлечения полимеров из мусора с помощью электромагнита, для чего в полимеры вводят в небольших дозах порошкообразное железо или окись железа [9]. Однако до настоящего времени не разработаны достаточно простые и надежные методы выделения отходов полимеров из бытового мусора.

Для разделения смесей полимеров в настоящее время существуют различные способы: достаточно успешно осуществляется выделение различных пластмасс методом флотации, сухого гравитационного разделения, разделение пластмасс по разнице величины поверхностного статического заряда.

Разделение пластмасс обычно проводится после измельчения смеси полимеров. В случае невозможности разделения отходов пластмасс по видам полимеров отходы могут быть переработаны в смеси. Однако непостоянство состава отдельных компонентов не позволяет получать изделия с гарантированным уровнем свойств. В то же время они могут найти применение в строительном деле или для производства неответственных изделий. Для обеспечения лучшей гомогенизации смесей пластмасс производится измельчение полимеров.

Переработка и использование отходов пластмасс

Значительное увеличение пластмассовых отходов и их многообразие, вызванное с одной стороны увеличением видов пластмасс и усложнением конструкций изделий из них и с другой. характером образующихся отходов и организацией их сбора, привело к созданию целого научнотехнического направления, решающего вопросы использования пластмассовых отходов.

В настоящее время существует два основных направления: уничтожение и утилизация

пластмассовых отходов. Уничтожение отходов не решает проблем защиты окружающей среды и пополнения сырьевых ресурсов и является временным вынужденным направлением, вызванным недостаточным развитием промышленности утилизации вторичного сырья. Термин «утилизация» включает все направления полезного использования отходов. В настоящее время к уничтожению может быть отнесено только захоронение, разложение и сжигание. Современные установки по сжиганию отходов предусматривают полезное использование выделяющегося тепла.

Основные направления использования отходов представлены на рис. 2.

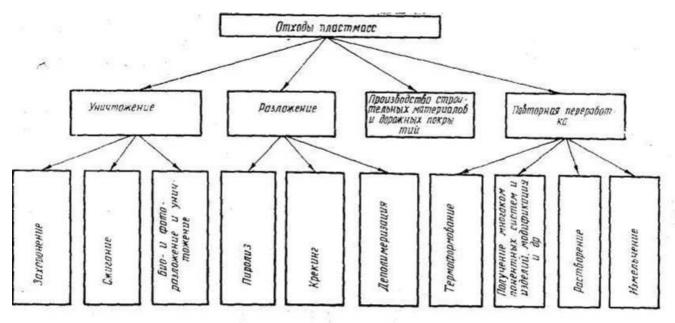


Рис. 2. Основные направления использования отходов

Метод переработки отходов пластмасс путем сжигания сложился традиционно, как применяемый длительное время для переработки отходов вообще. С увеличением количества пластмасс при сжигании отходов промышленность столкнулась с рядом трудностей, что привело к созданию специальных печей. Сам процесс сжигания пластмасс не представляет трудностей, однако основной проблемой при этом является обезвреживание образующихся газообразных продуктов. Пластические массы содержат стабилизирующие добавки, пигменты и другие, в состав которых входят соли тяжелых металлов. При температурах свыше 700°С они переходят в газообразное состояние и их последующее улавливание чрезвычайно затруднено. Использование для этих целей воды приводит к загрязнению и необходимости организации ее сложной очистки.

В зависимости от химического строения пластмасс в процессе сжигания выделяются галоген, сера, азотосодержащие соединения, весьма вредные для здоровья человека и окружающей среды. При сжигании 1 кг поливинилхлорида (ПВХ) выделяется до 550 г соляной кислоты.

При решении вопроса о сжиганий отходов не следует забывать экономическую сторону. Для сжигания требуются затраты средств, которые в настоящее время не могут быть компенсированы полезным использованием выделяющейся тепловой энергии. Кроме того, на процесс сжигания необходимо использовать значительные количества кислорода.

Практически, уже сейчас наступило время для пересмотра метода сжигания, и в ряде стран в этом направлении предпринимаются новые исследования.

В настоящее время наряду со сжиганием распространено захоронение отходов. При захоронении термопластичные отходы играют положительную роль: они практически не разлагаются с выделением газообразных и легко растворимых продуктов, загрязняющих окружающую среду, и могут служить в качестве связующего при прессовании отходов с целью их уплотнения при 100-150°С. Определенное внимание уделяется созданию био- и фоторазлагающихся пластмасс. Это направление связано с созданием ферментированных композиций, которые могли бы быть использованы микроорганизмами в качестве

углеводородного источника питания с последующим получением белка. Однако указанное направление не следует считать перспективным в связи с необходимостью значительных затрат на регулярные исследования, возможностью проявления нежелательных вторичных и побочных эффектов.

Специально синтезированные фоторазлагающиеся полимеры в подавляющем большинстве случаев не решают проблемы очистки окружающей среды, их применение ограничено по условиям эксплуатации и срокам службы изделий.

Очевидно, это направление уничтожения отходов также не найдет достаточно широкого промышленного применения.

Повторное использование пластмасс для получения полезных продуктов и изделий — основное направление в решении проблемы отходов. Для выбора метода переработки и направлений использования вторичного сырья в большинстве случаев определяющим является порядок сбора и сортировки отходов и связанные с этим затраты.

Использование отходов пластмасс для производства строительных материалов и конструкций допускает наличие в отходах непластмассового сырья. При этом не требуется удаления загрязнений и сортировки пластмасс по видам. Физико-механические свойства смесей основных видов пластмасс позволяют эффективно использовать их в качестве строительного материала.

Отходы для производства строительных изделий из пластмасс перерабатываются прямым термоформованием: экструзией и прессованием.

Отходы пластмасс могут быть смешаны со связующим раствором или гашеным гипсом в объемном соотношении 3:1 и применяться для покрытий, блоков, панелей, облицовочного материала. Смешение 60% пластмассы и 40% вяжущего раствора позволяет получить легкий, гибкий и морозостойкий звуко- и теплоизоляционный материал, который можно применять для покрытия полов, изготовления плит и т. п.

Смешение отходов термопластов с битумом, минеральным маслом и наполнителями позволит получить высококачественные дорожные покрытия.

Использование в строительстве в значительной мере решает еще один важный вопрос — удаления отходов из сферы обращения.

Решение проблемы повторного использования отходов для производства пластмассовых изделий влечет за собой постановку другой задачи — необходимости многократной переработки вторичного сырья. Долговременное применение усложняет эффективность регенерации пластмасс. В связи с этим возникает необходимость улучшения качества регенерированных термопластов путем их стабилизации и модификации различными методами.

Решение проблемы регенерации пластмасс без учета фактора их накопления в сфере обращения и ухудшения качества лишь откладывает решение проблемы на будущее.

В разработке замкнутой системы переработки наиболее важное значение имеют процессы, позволяющие получить из отходов пластмасс исходное сырье и полупродукты, применяемые для их производства. Наиболее универсальными методами для этих целей являются пиролиз или крекинг пластмассовых отходов.

Пиролиз позволяет переработать смешанные и загрязненные отходы. В результате пиролиза образуются газообразные и жидкие продукты, подобные составу нефти. Обычно пиролиз осуществляется при 400—500° С, т. е. при более низкой температуре, чем сжигание. В газообразные продукты превращается лишь часть перерабатываемых отходов, часть же превращается в жидкость и твердые остатки. С экономической точки зрения затраты на пиролиз не превышают затраты на сжигание отходов. Путем регулирования температуры пиролиза конечные продукты могут быть, в основном, газообразные или жидкие (масла). Выход масла обычно превышает 50%. Значительные трудности представляет для пиролиза поливипилхлорид.

Термическое разложение полимеров позволяет во многих случаях получить олигомерные или мономерные соединения, которые после соответствующей очистки могут использоваться для производства высококачественного полимера. К таким материалам относится полистирол и ряд других полимеров. Существуют полимеры, которые практически не дают мономеров при термическом разложении, например, полиэтилен. В табл. 4 приведены основные условия

170

Поливинилхлорид

Таблица 4

У словия разложения полимеров								
Полимер	Температура полураспада	Скорость						
	полимера при нагревании в	разложения при						
	течение 30 мин. в вакууме, °С	360°C						
Политетрафторэтилен	509	2*10 ⁻⁴						
Полиэтилен	404	8*10 ⁻³						
Полипропилен	387	6,9*10 ⁻²						
Полистирол	364	0,24						
Полиизобутплен	348	2,7						

Различия в условиях разложения и свойствах получаемых продуктов позволяют таким образом перерабатывать полимерные смеси. Продукты разложения полимеров, не распадающихся до мономеров, обычно имеют широкое молекулярно-весовое распределение и могут рассматриваться как обычная сырая нефть и использоваться в качестве топлива пли химического сырья (табл. 5).

Таблица 5

260

Пролукты термического разложения полимеров, вес. %

продукты термического разложения полимеров, вес, %										
Полимер	Температура	Жидкие	Кубовый	Газообразные						
	разложения,	разложения, продукты		продукты						
	°C									
Полиэтилен	450	93,6	0,4	6,0						
То же	500	92,8	0,6	6,6						
Атактический полипропилен	450-500	94,2	0,7	5,1						
Полистирол	500	49,2	42,0	5,0						
То же	465	96,5	3,2	0,4						

Из табл. 5 видна эффективность метода, позволяющего получать значительное количество полезных продуктов.

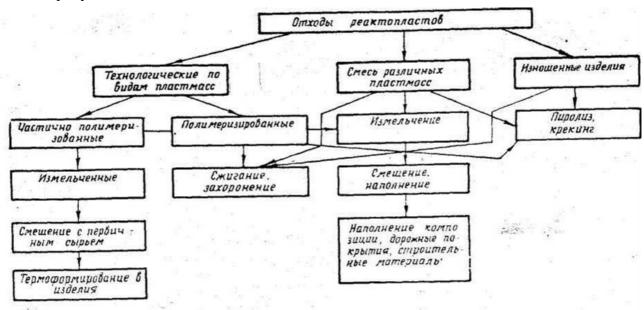


Рис. 3. Виды и направления использования отходов реактопластов

Деполимеризация отходов полиамидов, полиэфиров может осуществляться путем их гидролиза. В этом случае образуются достаточно чистые мономерные соединении или их соли..

Представляет интерес гидрогенизация, позволяющая из полиэтилена и ряда других продуктов получить метан. При этом расход водорода составляет около $1600 \, \text{м}^3$ на $1 \, \text{т}$ полиэтилена. Стоимость указанного способа велика.

Таким образом, процессы разложения полимеров в недалеком будущем займут важное место в решении проблемы утилизации отходов пластмасс. В условиях дефицита полимерных материалов и сырьевых ресурсов для их производства наиболее целесообразным с технико-экономической точки зрения является повторное использование пластмасс, т. е. прямая переработка отходов пластмасс во вторичные материалы и изделия. Такой переработке могут подвергаться термопластичные пластмассы, имеющие способность к многократному термоформованию.

Направления использования отходов реактопластов представлены на рис. 3, из которых в качестве основного можно выделить измельчение отходов с последующим их применением в качестве наполнителя при производстве пластмасс, строительных материалов, дорожных покрытий и других. Заслуживает внимания применение отходов реактопластов взамен традиционных наполнителей.

При пиролизе или сжигании отходов реактопластов может образоваться значительное количество побочных продуктов и труднообрабатываемого остатка.

Определенную ценность (как химическое сырье) представляют частично полимеризованные отходы реактопластов, которые после измельчения могут применяться как добавка к первичному, материалу или других целей с использованием их химической активности.

Большое внимание уделяется переработке смесей полимерных материалов, которые могут образовываться при производстве изделий, состоящих из нескольких материалов, и в результате сбора пластмасс из некомпактных источников вторичного сырья. Основные направления использования смесей отходов различных термопластов представлены на рис. 4.

Наряду с методами уничтожения и разложения отходов в последнее время наибольшее внимание уделяется их повторной переработке. Существуют два основных направления в регенерации пластмасс и изделий из смешанных отходов: прямое термоформование смеси в гранулят и изделия и разделение смеси на основные, составляющие компоненты с последующим их использованием.

Системы разделе дня смесей в настоящее время разработаны в ряде стран и даже являются

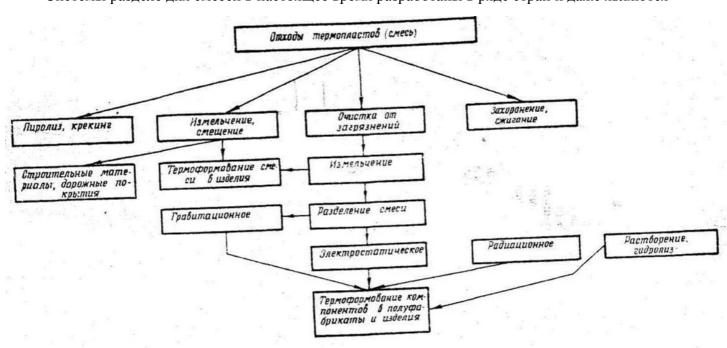


Рис. 4. Виды и основные направления использования смесей отходов различных термопластов

составной частью системы переработки отходов городского хозяйства.. Исследования в области разделения привели к созданию ряда новых методов, однако наибольшее распространение находит метод флотации и его модификации.

Для извлечения пластмасс из бытовых отходов смесь превращают в массу частиц, содержащую такое количество воды, которое необходимо для легкого разрыхления массы. Затем смесь подвергают пневматической сепарации для отделения пластмасс. Для облегчения флотационного разделения пластмасс применяют добавки поверхностно-активных веществ, смачивающих полимеры.

Эффективность разделения компонентов, включая переработку кабельных отходов, составляет 97—98% при условии, что исходный материал измельчается до частиц размером от 5 до 10 мм.

Разделение материалов осуществляется также путем селективного растворения. Таким образом могут обрабатываться отходы, содержащие непластмассовые примеси, которые затем удаляются фильтрацией или центрифугированием. Недостатком способа является необходимость использования больших количеств растворителя (~5:1) и сложность его полной регенерации. Полученный полимерный осадок для дальнейшего разделения компонентов повторно растворяется, и смесь сепарируется.

Механическое смешение компонентов с последующим термоформованием осуществляется практически при переработке отходов пластмасс. Для этих целей разработано специальное оборудование, позволяющее получать достаточно крупногабаритные литьевые изделия, непрерывные ленты и другие.

При переработке смеси различных пластмасс, в особенности, содержащих поливинилхлорид, термодинамическая несовместимость компонентов ведет к ухудшению физико-механических свойств, регенерированных материалов и изделий. Для улучшения качества смеси и совместимости компонентов предложено ряд добавок, из которых в настоящее время наиболее эффективным следует признать введение хлорированного полиэтилена.

Из смешанных отходов прямым термоформованием, кроме строительных изделий, производят промышленные контейнеры и другую тару, предметы ухода за садами, поддоны, стойки. Характерно, что многокомпонентные пластмассовые материалы могут многократно термоформоваться практически без ухудшения физико-механических свойств.

Таким образом, вопрос переработки бросовых пластмассовых отходов из некомпактных источников в настоящее время развивается в направлении регенерации полимеров и их повторного использования.

В основе повторной переработки пластмасс, в большинстве случаев, лежат процессы термоформования очищенных от загрязнений термопластичных отходов. Такие процессы и оборудование для их осуществления разработаны во всех развитых странах и применяются, в

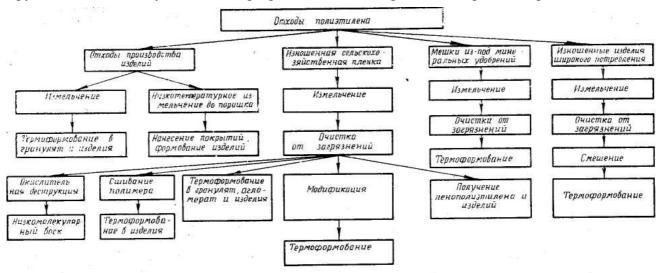


Рис. 5. Виды и направления использования отходов полиэтилена

основном, для регенерации термопластов из компактных источников вторичного сырья [3, 4]. Для повышения качества вторичные полимеры могут быть совмещены, стабилизированы, наполнены и модифицированы с использованием других методов.

Для получения порошков из вторичного сырья используются методы переосаждения полимеров из растворов и низкотемпературного измельчения.

Основные виды и направления использования отходов полиэтилена представлены на рис. 5. Показаны виды отходов, которые могут быть выделены в процессе сбора, и направления их переработки с учетом качества отходов и экономичности их переработки и применения.

Технологические отходы целесообразно после измельчения использовать в качестве добавки к основному сырью в том процессе производства изделий, в котором они образуются. При этом качество получаемых изделий при добавке отходов не более 20%, и правильно выбранной технологии в подавляющем большинстве случаев практически не изменяется.

Для улучшения качества изделий и механизации процесса целесообразно использовать замкнутый цикл переработки отходов.

Полиамиды и полиэфиры, более чувствительные к процессам повторной переработки, в то же время легко гидролизуются с получением ценных продуктов. Полимеры, имеющие основную олефиновую цепь с различными заменителями (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол), перерабатываются повторно, в основном, термоформованием.

Наиболее ухудшенными в процессе эксплуатации свойствами обладает изношенная полиэтиленовая пленка культивационных сооружений, с чем и связан поиск различных эффективных методов переработки (прямое термоформование, модификация, окислительная деструкция с получением низкомолекулярного воска, вспенивание и др.).

Таблица 6 Техническая характеристика агрегатов для гранулирования отходов термопластов

Наименование агрегата	Перерабатываемый материал	Произво- дитель- ность, кг/ч	Мощность привода, кВт	Расход воды, м ³ /ч				Расход воздуха, м ³ /ч	Масса агрегата, кг
					длина	ширина	высота		
Агрегат для переработки отходов термопластов	Отходы ПЭНП	100	59,27	0,724	6760	960	2000	3,5	6413
Агрегат для переработки отходов лавсановой основы	Отходы лавсановой основы от 12 до 1200 мк и шириной от 15 до 1500 мм	100	105,24	1,9	13000	2900	3640	5,5	8500
Агрегат для переработки ОТХОДОВ полиэтиленовой пленки	Отходы полиэтиленовой пленки	100	60,8	2,8	7950	2800	4260	0,15	5117
Агрегат для переработки отходов пленки	Отходы полиэтиленовой пленки шириной от 800 до 3000 мм и тол-шиной до 300 мк	25-50	39,27	1.25	6750	1770	3600	8,0	3550
Агрегат для переработки отходов термопластов	Отходы капрона, анида, ПЭТФ; полиолефи-нов; ПВХ в виде нитей, сетки, путанки: отходов экструзии, литья; слитки, блоки, листы, пленка	100	65,8	0.8	4500	1100	5Я00	1,5	3875

В нашей стране разработана и внедрена технология по переработке изношенных изделий из технологических отходов ряда термопластов во вторичные материалы и изделия.

Принципиальная технологический схема, используемая для регенерации термопластов из отходов, представлена на рис. б.

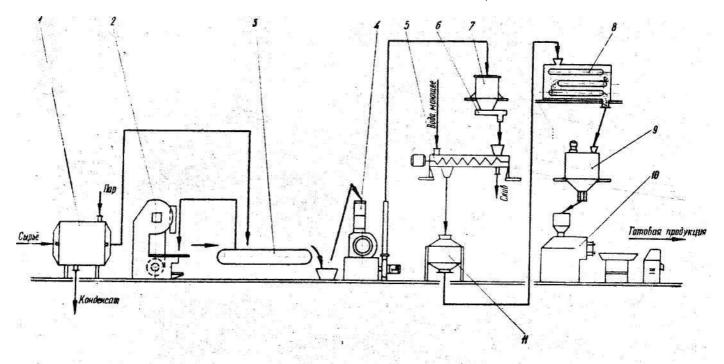


Рис. 6. Принципнальная технологическая схема получения гранулированных материалов из изношенных полиэтиленовых и полистирольных изделий 1— дезокамера; 2— ленточнопильный станок; 3— коивейер; 4— измельчитель; 5— моечный аппарат; 6— шиековый питатель; 7— бункер-дозатор; 8— сушилка; 9— бункер-гомогенизатор; 16— экструдер; 11— центрифуга

Характеристика оборудования, выпускаемого в нашей стране для переработки отходов, представлена в табл. 6. Марка А полиэтилена характеризует материал, полученный из изношенной сельскохозяйственной пленки, марка Б — из мешков из-под минеральных удобрений и изношенных изделий народного потребления с преимущественным содержанием полиэтилена низкой плотности, марка В — преимущественное содержание полиэтилена высокой плотности. Разбивка на марки вторичного полистирола связана с содержанием в материале ударопрочных композиций. А — капрон, полученный из изношенных сетей, и Б — из технологических отходов.

В процессе сбора полистирольных и полиэтиленовых изделий бытового назначения их не удается разделить по маркам материалов. В этом случае качество и области применения регенерируемого продукта определяются уровнем физико-механических свойств полученных полимеров и не могут быть предсказаны заранее.

Полученные вторичные полимеры обладают достаточно высокими свойствами и находят применение в промышленности для производства изделий технического и культурно-бытового назначения: труб, пленки, тары, горшков для рассады, строительных и сантехнических изделий, втулок, распылительных насадок, соединительных элементов для труб и других, что позволяет на данном этапе считать направление повторной переработки термопластов наиболее эффективным для народного хозяйства.

Так, экономическая эффективность производства и применения вторичного полиэтилена в народном хозяйстве колеблется в пределах 100-3000 руб./т, вторичного полистирола — 400-500 руб./т, капрона — 1000-1600 руб./т.

Рекомендации и предложения

Из анализа отечественного и зарубежного опыта следует, что сбор промышленных отходов пластмасс необходимо осуществлять по видам и маркам материалов, что обеспечит наибольшую эффективность их применения. Сбор изношенных изделий из компактных источников следует производить по следующим основным группам: изношенная полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного применения; мешки полиэтиленовые из-под минеральных удобрений; полиэтиленовые изделия бытового назначения, вышедшие из обращения; пленочные

поливинилхлоридные отходы; чулочно-насочные капроновые изделия; изношенные капроновые сети и канаты.

Предварительную подготовку отходов к переработке целесообразно производить с использованием отечественного измельчающего оборудования, промывателей, отжимных устройств и сушилок.

Переработку изношенных полиэтиленовых и полистирольных изделий и капроновых сетей после очистки отходов от загрязнении целесообразно осуществлять прямым термоформованием в гранулят и изделия.

Переработка поливинилхлоридных отходов требует введении стабилизирующих, пластифицирующих добавок и наполнителей с последующим смешением и формованием в изделия вальцово-каландровым методом.

Капроновые изделия, вышедшие из употребления, могут использоваться как армирующий материал в полимерных композициях и для выделения капрона путем селективного растворения. Целесообразно развивать исследования по пиролизу различных видов отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Авт. свид. СССР № 351583, кл. В02с 18/06.
- 2. Авт. свид. СССР № 322274, кл. В29 7/26.
- 3. Левин В.С, Пишоха Г.П., Скрипко И.В. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1975, № 1, 50 54.
- 4. Левин В.С, Коростелев В.И., Эрлих Т.А. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1975, № 10 27—31.
- 5. Dr. Brandrup J, «Kunslstoffe», 1975. Bd. 65, № 12.
- 6. D-r H. R. «Neue Verpackung», 1975, Bd. 28, № 1, s.44--46.
- 7. Samans H. «Kunststoff-Journal», 1974, № 8, 3.
- 8. Kopets K «Kunslstoffe», 1975, Bd. 8 № 3, 22 24.
- 9. «Prodoc», 1975, I—II, № 56, s. 23—26.
- 10.Кодзо Сайто. «Хёмэи», 1975, т. 13, №6.
- 11. Tanner K. «Technische Rundschau», 1974, № 23, 33—35.
- 12. Milgram J. «New Scientist», 1973, № 57, № 830 p. 184—186.