

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

**А.С. КЛИНКОВ, П.С. БЕЛЯЕВ, В.К. СКУРАТОВ,
М.В. СОКОЛОВ, В.Г. ОДНОЛЬКО**

УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТАРЫ И УПАКОВКИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Допущено УМО по образованию в области полиграфии и
книжного дела для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
261201.65 "Технология и дизайн упаковочного производства"*



Тамбов
Издательство ТГТУ
2010

УДК 678.002.8(075)
ББК Л719.96:Ж6я73
У844

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор ТГТУ
Н.С. Попов

Кандидат технических наук,
заместитель директора ОАО "НИИРТМаш"
В.Н. Шаишов

У844 Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 экз. – 100 с. – ISBN 978-5-8265-0903-6.

Рассмотрены современное состояние и перспективы развития вторичной переработки и утилизации тары и упаковки из полимерных материалов, применяемое оборудование. Особое внимание уделено технологическим схемам вторичной переработки полимерных материалов.

Предназначено для студентов старших курсов специальностей 261201 "Технология и дизайн упаковочного производства", 240801 "Машины и аппараты химических производств" и магистрантов программы 150426 "Технологические процессы, машины и оборудование комплексной химической переработки растительных полимеров" при выполнении курсовых и дипломных проектов по разработке технологии и оборудования.

УДК 678.002.8(075)
ББК Л719.96:Ж6я73

ISBN 978-5-8265-0903-6 © ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет" (ТГТУ), 2010

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее осязаемых результатов антропогенной деятельности является образование отходов, среди которых отходы пластмасс занимают особое место в силу своих уникальных свойств.

Пластмассы – это химическая продукция, состоящая из высокомолекулярных, длинноцепных полимеров. Производство пластических масс на современном этапе развития возрастает в среднем на 5 ... 6% ежегодно и к 2010 г., по прогнозам, достигнет 250 млн. т. Их потребление на душу населения в индустриально развитых странах за последние 20 лет удвоилось, достигнув 85 ... 90 кг. К концу десятилетия как полагают, эта цифра повысится на 45 ... 50% [1].

Насчитывается около 150 видов пластиков, 30% из их – это смеси различных полимеров. Для достижения определённых свойств, лучшей переработки в полимеры вводят различные химические добавки, которых уже более 20, а ряд из них относятся к токсичным материалам. Выпуск добавок непрерывно возрастает. Если в 1980 г. их было произведено 4000 т, то к 2000 г. объём выпуска возрос уже до 7500 т, и все они будут введены в пластики. А со временем потребляемые пластики неизбежно переходят в отходы.

Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка.

Из всех выпускаемых пластиков 41% используется в упаковке, из этого количества 47% расходуется на упаковку пищевых продуктов. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки.

Такая высокая популярность пластмасс объясняется их лёгкостью, экономичностью и набором ценнейших служебных свойств. Пластики являются серьёзными конкурентами металлу, стеклу, керамике. Например, при изготовлении стеклянных бутылей требуется на 21% больше энергии, чем пластмассовых.

Но наряду с этим возникает проблема с утилизацией отходов, которых существует свыше 400 различных видов, появляющихся в результате использования продукции полимерной промышленности.

В наши дни, как никогда прежде, люди задумались над огромным засорением Земли непрерывно возрастающими отходами пластиков. Учебное пособие восполняет знания в области утилизации и вторичной переработки пластиков с целью возврата их в производство и улучшения экологии в РФ и в мире.

1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из всех выпускаемых пластиков 41% используется в упаковке, из этого количества 47% расходуется на упаковку пищевых продуктов. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки. Упаковка из синтетических полимеров, составляющая 40% бытового мусора, практически "вечна" – она не подвергается разложению. Поэтому использование пластмассовой упаковки сопряжено с образованием отходов в размере 40 ... 50 кг/год в расчёте на одного человека.

В России предположительно к 2010 г. полимерные отходы составят больше 1 млн. т, а процент их использования до сих пор мал [2]. Учитывая специфические свойства полимерных материалов – они не подвергаются гниению, коррозии, проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Общий объём захоронения твёрдых бытовых отходов только в Москве составляет около 4 млн. т в год. От общего уровня отходов перерабатываются только 5 ... 7% их массы. По данным на 1998 г. в усреднённом составе твёрдых бытовых отходов, поставляемых на захоронение, 8% составляет пластмасса, т.е. 320 тыс. т в год.

Однако в настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.

Вместе с тем решение вопросов, связанных с охраной окружающей среды, требует значительных капитальных вложений. Стоимость обработки и уничтожения отходов пластмасс примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных и почти в три раза – на уничтожение бытовых отходов. Это связано со специфическими особенностями пластмасс, значительно затрудняющими или делающими непригодными известные методы уничтожения твёрдых отходов.

Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырьё (прежде всего нефть) и электроэнергию [3].

Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. Однако решение невозможно без организации сбора, сортировки и первичной обработки амортизованных материалов и изделий; без разработки системы цен на вторичное сырьё, стимулирующих предприятия к их переработке; без создания эффективных способов переработки вторичного полимерного сырья, а также методов его модификации с целью повышения качества; без создания специального оборудования для его переработки; без разработки номенклатуры изделий, выпускаемых из вторичного полимерного сырья.

Отходы пластических масс можно разделить на 3 группы:

а) технологические отходы производства, которые возникают при синтезе и переработке термопластов. Они делятся на неустраняемые и устранимые технологические отходы. Неустраняемые – это кромки, высечки, обрезки, литники, облой, грат и т.д. В отраслях промышленности, занимающихся производством и переработкой пластмасс, таких отходов образуется от 5 до 35% [4]. Неустраняемые отходы, по существу представляющие собой высококачественное сырьё, по свойствам не отличаются от исходного первичного полимера. Переработка его в изделия не требует специального оборудования и производится на том же предприятии. Устранимые технологические отходы производства образуются при несоблюдении технологических режимов в процессе синтеза и переработки, т.е. это – технологический брак, который может быть сведён до минимума или совсем устранён. Технологические отходы производства перерабатываются в различные изделия, используются в качестве добавки к исходному сырью и т.д.;

б) отходы производственного потребления – накапливаются в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства (амортизованные шины, тара и упаковка, детали машин, отходы сельскохозяйственной плёнки, мешки из-под удобрений и т.д.). Эти отходы являются наиболее однородными, малозагрязнёнными и поэтому представляют наибольший интерес с точки зрения их повторной переработки;

в) отходы общественного потребления, которые накапливаются у нас дома, на предприятиях общественного питания и т.д., а затем попадают на городские свалки; в конечном итоге они переходят в новую категорию отходов – смешанные отходы.

Наибольшие трудности связаны с переработкой и использованием смешанных отходов. Причина этого в несовместимости термопластов, входящих в состав бытового мусора, что требует их постадийного

выделения. Кроме того, сбор изношенных изделий из полимеров у населения является чрезвычайно сложным мероприятием с организационной точки зрения и пока ещё у нас в стране не налажен.

Основное количество отходов уничтожают – захоронением в почву или сжиганием. Однако уничтожение отходов экономически невыгодно и технически сложно. Кроме того, захоронение, затопление и сжигание полимерных отходов ведёт к загрязнению окружающей среды, к сокращению земельных угодий (организация свалок) и т.д.

Однако и захоронение, и сжигание продолжают оставаться довольно широко распространёнными способами уничтожения отходов пластмасс. Чаще всего тепло, выделяющееся при сжигании, используют для получения пара и электроэнергии. Но калорийность сжигаемого сырья невелика, поэтому установки для сжигания, как правило, являются экономически малоэффективными. Кроме того, при сжигании происходит образование сажи от неполного сгорания полимерных продуктов, выделение токсичных газов и, следовательно, повторное загрязнение воздушного и водного бассейнов, быстрый износ печей за счёт сильной коррозии [5].

В начале 1970-х гг. интенсивно начали развиваться работы по созданию био-, фото- и водоразрушаемых полимеров. Получение разлагаемых полимеров вызвало настоящую сенсацию, и этот способ уничтожения вышедших из строя пластмассовых изделий рассматривался как идеальный. Однако последующие работы в этом направлении показали, что трудно сочетать в изделиях высокие физико-механические характеристики, красивый внешний вид, способность к быстрому разрушению и низкую стоимость.

Создание фото- и биоразрушаемых пластмасс основано на введении в цепь полимера фото- и биоактивирующих добавок, которые должны содержать функциональные группы, способные разлагаться под действием ультрафиолетовых лучей или анаэробных бактерий. Трудность заключается в том, что добавки вводят в полимер на стадии синтеза или переработки, а разрушение его должно протекать после использования, но не во время переработки. Поэтому проблема заключается в создании активаторов разрушения, обеспечивающих определённый срок службы пластмассовых изделий без ухудшения их качества. Активаторы должны быть также нетоксичными и не повышать стоимость материала.

Существуют три основных направления развития поисковых работ по освоению биodeградируемых пластмасс: полиэфир гидроксикарбонатовых кислот; пластические массы на основе воспроизводимых природных полимеров; придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

Одним из самых перспективных биodeградируемых пластиков для применения в упаковке в настоящее время является полилактид – продукт конденсации молочной кислоты.

Полилактид в компосте биоразлагается в течение одного месяца, усваивается он и микробами морской воды. Если биodeградируемые полиэфиры с необходимыми товарными свойствами можно получить на основе гидроксикарбоновых кислот, то пластмассы, в состав которых входит крахмал, целлюлоза, хитозан или протеин, представляют собой, как правило, композиционные материалы, содержащие самые различные добавки.

Наиболее широко из ряда природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используется крахмал.

Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой плёнки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы: глицерин или полиоксиэтиленгликоль. При этом отмечается, что с увеличением содержания крахмала хрупкость плёнки увеличивается.

Из композиции, содержащей наряду с крахмалом амилозу и незначительное количество слабых кислот, экструзией получают листы, из которых формованием с раздувом изготавливают изделия для упаковки.

С целью снижения себестоимости биоразлагаемых материалов бытового назначения (упаковка, плёнка для мульчирования в агротехнике, пакеты для мусора) рекомендуется использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком.

Биоразлагаемые пластические массы на основе крахмала обладают высокой экологичностью и способностью разлагаться в компосте при 30°C в течение двух месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада.

В качестве возобновляемого природного биоразлагаемого начала при получении термопластов активно разрабатываются и другие полисахариды: целлюлоза и хитозан.

Полимеры, полученные взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, полностью разлагаются в компосте за 4 недели. На их основе формованием получают бутылки, разовую посуду, плёнки для мульчирования.

Стойкие к высоким и низким температурам многослойные материалы для упаковки получают из плёнки целлюлозы, склеенной крахмалом со стойкой к жирам бумагой, разрешённой к контакту с пищевыми продуктами. Такая упаковка может использоваться при запекании продуктов в электрических или микроволновых печах.

Из тройной композиции (хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин) получают плёнки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. Они применяются для упаковки, изготовления подносов и т.д.

Природные белки или протеины также привлекают разработчиков биоразлагаемых пластмасс. Для заворачивания влажной пищи и изготовления коробок для пищевых продуктов создана плёнка на основе цеина – гидрофобного протеина. Направление по использованию природных полимеров (полисахарид, белки для изготовления биоразлагаемых пластиков), прежде всего интересно тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и, можно сказать, неограничены. Основная задача – это разработка композиционных биodeградируемых материалов, обеспечивающих необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Важное место занимает проблема придания свойств биоразложения хорошо освоенным промышленным полимерам: полиэтилену (ПЭ), полипропилену (ПП), поливинилхлориду (ПВХ), полистиролу (ПС) и полиэтилентерефталату (ПЭТ). Так как перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться "вечно", то вопрос придания им способности биоразлагаться стоит особенно остро.

В настоящее время активно разрабатываются три направления:

- введение в структуру биоразлагаемых полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера;
- получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определённой степени инициировать распад основного полимера;
- направленный синтез биodeградирующих пластических масс на основе промышленно освоенных синтетических продуктов.

К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения базового полимера ПЭ или ПС являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2 ... 5% в качестве сополимера к этилену и стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к ПЭ или ПС, но способными к фотodeградации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290 ... 320 нм.

Ещё одним подходом к решению проблемы уничтожения пластмассовых отходов является выведение особых мутаций микроорганизмов, способных разрушать синтетические полимеры.

Рассмотрим влияние строения и свойств полимеров на биоразложение.

Установлено, что с уменьшением молекулярной массы макромолекул способность к биоразложению возрастает. Другой характеристикой полимеров, влияющей на способность к биоразложению, является их кристалличность. Установлено, что аморфные полимеры биоразлагаются лучше, чем кристаллические: с увеличением степени кристалличности способность к биоразложению уменьшается. Кристаллическая структура более высокомолекулярных полимеров по сравнению с низкомолекулярными биоразрушается хуже. Появление разветвлений в макромолекулах повышает их биоразлагаемость.

Введение различных модифицирующих добавок в полимеры может заметно увеличить или уменьшить их способность к биоразложению. Так, сложноэфирные пластификаторы, как правило, повышают биоразлагаемость ПВХ. Однако плохая диффузия хорошо биоразлагаемого пластификатора (дибутилфталата) к поверхности полимера приводит в конечном счёте к плохой биоразрушимости ПВХ.

Биоразложение полимера является сложным процессом, на скорость и завершённость которого влияют не только строение и свойства полимера, но и окружающие условия. Из окружающих условий первостепенное влияние оказывают влажность, температура, рН среды, свет, а также такой комплексный фактор, как контакт с почвой и тип почвы [6].

В последние годы исследования в области саморазрушающихся полимеров значительно сократились в основном потому, что издержки производства при получении таких полимеров, как правило, значительно выше, чем при получении обычных пластических масс, и этот способ уничтожения является экономически невыгодным.

Основной путь использования отходов пластмасс — это их утилизация, т.е. повторное использование. Показано, что капитальные и эксплуатационные затраты по основным способам утилизации отходов не превышают, а в ряде случаев даже ниже затрат на их уничтожение. Положительной стороной утилизации является также и то, что получается дополнительное количество полезных продуктов для различных отраслей народного хозяйства и не происходит повторного загрязнения окружающей среды. По этим причинам утилизация является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы использования пластмассовых отходов. Подсчитано, что из ежегодно образующихся полимерных отходов в виде амортизированных изделий утилизации подвергается только незначительная часть (всего несколько

процентов). Причиной этого являются трудности, связанные с предварительной подготовкой (сбор, сортировка, разделение, очистка и т.д.) отходов, отсутствием специального оборудования для переработки и т.д.

К основным способам утилизации отходов пластических масс относятся:

- термическое разложение путём пиролиза;
- разложение с получением исходных низкомолекулярных продуктов (мономеров, олигомеров);
- вторичная переработка.

Пиролиз – это термическое разложение органических продуктов в присутствии кислорода или без него. Пиролиз полимерных отходов позволяет получить высококалорийное топливо, сырьё и полуфабрикаты, используемые в различных технологических процессах, а также мономеры, применяемые для синтеза полимеров.

Газообразные продукты термического разложения пластмасс могут использоваться в качестве топлива для получения рабочего водяного пара. Жидкие продукты используются для получения теплоносителей. Спектр применения твёрдых (воскообразных) продуктов пиролиза отходов пластмасс достаточно широк (компоненты различного рода защитных составов, смазок, эмульсий, пропиточных материалов и др.) [7].

Чтобы получать высококачественные пиролизные масла постоянного состава, необходимо соблюдать особые требования к исходному сырью. Это преимущественно должны быть отходы с высоким содержанием углеводов. Для преобразования таких термопластов, как низкомолекулярный ПЭ или атактический ПП, применяют низкотемпературный жидкофазный пиролиз в непрерывно или периодически работающих реакторах. Область рабочих температур в этом случае определяется перерабатываемым продуктом. Например, отходы ПВХ и побочные продукты выше 200°C отщепляют хлороводород, а при дальнейшей термической обработке (выше 400°C) разлагаются на технический углерод и углеводороды. Жидкофазный пиролиз ПС при температурах выше 350°C ведёт к образованию стирола с высоким выходом. Низкомолекулярный ПЭ пиролизуется при 400 ... 450°C, при этом получают алифатические богатые олефинами масла и алифатические воски. Атактический ПП термически разлагается в области температур 400 ... 500°C. В некоторых случаях в области низких температур находят применение реакторы с псевдооживленным слоем.

Для получения низкомолекулярного сырья из таких особых видов отходов полимеров, как смеси термопластов, кабельная изоляция,

применяют высокотемпературный пиролиз, при этом большая производительность достигается только в случае непрерывных методов.

Образующиеся в процессе пиролиза низкомолекулярные предельные углеводороды подвергаются последующему крекингу с целью увеличения выхода непредельных соединений, используемых при синтезе полиолефинов.

Разработаны также процессы каталитического гидрокрекинга для превращения полимерных отходов в бензин и топливные масла.

Многие полимеры в результате обратимости реакции образования могут снова разлагаться до исходных веществ. Для практического использования имеют значение способы расщепления ПЭТФ, полиамидов (ПА) и вспененных полиуретанов. Продукты расщепления используют снова в качестве сырья для проведения процесса поликонденсации или как добавки к первичному материалу. Однако имеющиеся в этих продуктах примеси часто не позволяют получать высококачественные полимерные изделия, например волокна, но чистота их достаточна для изготовления литевых масс, легкоплавких и растворимых клеев.

Гидролиз является реакцией, обратной поликонденсации. С его помощью при направленном действии воды по местам соединения компонентов поликонденсаты разрушаются до исходных соединений. Гидролиз происходит под действием экстремальных температур и давлений. Глубина протекания реакции зависит от pH среды и используемых катализаторов.

Этот способ использования отходов энергетически более выгоден, чем пиролиз, так как в оборот возвращаются высококачественные химические продукты.

По сравнению с гидролизом для расщепления отходов ПЭТ более экономичен другой способ – гликолиз. Деструкция происходит при высоких температурах и давлении в присутствии этиленгликоля и с участием катализаторов до получения чистого дигликольтерефталата. По этому принципу можно также переэтерифицировать карбаматные группы в полиуретане.

Всё же самым распространённым термическим методом переработки отходов ПЭТФ является их расщепление с помощью метанола – метанолиз. Процесс протекает при температуре выше 150°C и давлении 1,5 МПа, ускоряется катализаторами переэтерификации. Этот метод очень экономичен. На практике применяют и комбинацию методов гликолиза и метанолиза [8].

В настоящее время наиболее приемлемым для России является вторичная переработка отходов полимерных материалов

механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов.

Далее рассмотрим основные методы вторичной переработки наиболее распространённых полимерных материалов.

1.2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ТАРЫ И УПАКОВКИ ИЗ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Полиолефины – самый многотоннажный вид термопластов. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности, транспорта и в сельском хозяйстве. К полиолефинам (ПО) относятся полиэтилен высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП), ПП. Наиболее эффективным способом утилизации отходов ПО является их повторное использование. Ресурсы вторичных ПО велики: только отходы потребления ПЭНП в 1995 г. достигли 2 млн. т. Использование вторичных термопластов вообще и ПО в частности позволяет увеличить степень удовлетворения в них на 15 ... 20%.

Способы переработки отходов ПО зависят от марки полимера и их происхождения. Наиболее просто перерабатываются технологические отходы, т.е. отходы производства, которые не подверглись интенсивному световому воздействию в процессе эксплуатации. Не требуют сложных методов подготовки и отходы потребления из ПЭВП и ПП, так как, с одной стороны, изделия, изготавливаемые из этих полимеров, также не претерпевают значительных воздействий вследствие своей конструкции и назначения (толстостенные детали, тара, фурнитура и т.д.), а с другой стороны – исходные полимеры более устойчивы к воздействию атмосферных факторов, чем ПЭНП. Такие отходы перед повторным использованием нуждаются только в измельчении и гранулировании [9].

1.2.1. Структурно-химические особенности вторичного полиэтилена

Выбор технологических параметров переработки отходов ПО и областей использования получаемых из них изделий обусловлен их физико-химическими, механическими и технологическими свойствами, которые в значительной степени отличаются от тех же характеристиками первичного полимера. К основным особенностям вторичного ПЭНП (ВПЭНП), которые определяют специфику его переработки, следует отнести: низкую насыпную плотность; особенности реологического поведения расплава, обусловленные

высоким содержанием геля; повышенную химическую активность вследствие изменений структуры, происходящих при переработке первичного полимера и эксплуатации полученных из него изделий.

В процессе переработки и эксплуатации материал подвергается механохимическим воздействиям, термической, тепло- и фотоокислительной деструкции, что приводит к появлению активных групп, которые при последующих переработках способны инициировать реакции окисления [10, 11].

Изменение химической структуры начинается уже в процессе первичной переработки ПО, в частности при экструзии, когда полимер подвергается значительным термоокислительным и механохимическим воздействиям. Наибольший вклад в изменения, протекающие при эксплуатации, вносят фотохимические процессы. Эти изменения необратимы, в то время как физико-механические свойства, например, полиэтиленовой плёнки, отслужившей один-два сезона для укрытия парников, после перепрессовки и экструзии почти полностью восстанавливаются [5].

Образование при эксплуатации в ПЭ-плёнке значительного числа карбонильных групп приводит к повышенной способности ВПЭНП поглощать кислород, следствием чего является образование во вторичном сырьё винильных и винилиденовых групп, которые значительно снижают термоокислительную стабильность полимера при последующих переработках, инициируют процесс фотостарения таких материалов и изделий из них, снижают срок их службы.

Наличие карбонильных групп не определяет ни механические свойства (введение их до 9% в исходную макромолекулу не оказывает существенного влияния на механические свойства материала), ни пропускание плёнкой солнечного света (поглощение света карбонильными группами лежит в области длин волн менее 280 нм, а свет такого состава практически не содержится в солнечном спектре) [10]. Однако именно наличие карбонильных групп в ПЭ обуславливает весьма важное его свойство – стойкость к воздействию света.

Инициатором фотостарения ПЭ являются гидропероксиды, образующиеся ещё при переработке первичного материала в процессе механохимической деструкции [10, 11]. Их инициирующее действие особенно эффективно на ранних стадиях старения, в то время как карбонильные группы оказывают существенное влияние на более поздних стадиях.

Как известно, при старении протекают конкурирующие реакции деструкции и структурирования. Следствием первой является образование низкомолекулярных продуктов, второй – нерастворимой гель-фракции. Скорость образования низкомолекулярных продуктов

максимальна в начале старения. Этот период характеризуется низким содержанием геля и снижением физико-механических показателей.

В дальнейшем скорость образования низкомолекулярных продуктов снижается, наблюдается резкое возрастание содержания геля и уменьшение относительного удлинения, что свидетельствует о протекании процесса структурирования. Затем (после достижения максимума) содержание геля в ВПЭ при его фотостарении снижается, что совпадает с полным израсходованием винилиденовых групп в полимере и достижением предельно допустимых значений относительного удлинения. Такой эффект объясняется вовлечением образовавшихся пространственных структур в процессе деструкции, а также растрескиванием по границе морфологических образований, что приводит к снижению физико-механических характеристик и ухудшению оптических свойств.

Скорость изменения физико-механических характеристик ВПЭ практически не зависит от содержания в нем гель-фракции. Однако содержание геля необходимо всегда учитывать как структурный фактор при выборе способа повторной переработки, модификации и при определении областей использования полимера.

1.1. Характеристики свойств ПЭНП до и после старения

Характеристики	ПЭНП		ВПЭНП
	Исходны й	После эксплуата ции	Экструзи онный
Содержание групп С-О, моль	0,1	1,6	1,6
Содержание низкомолекулярных продуктов, %	0,1	6,2	6,2
Содержание геля, %	0	20	20
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	15,5	11,4	10
Относительное удлинение при разрыве, %	490	17	125
Стойкость к растрескиванию, ч	8	—	1
Светостойкость, сут	90	—	50

Характеристики свойств ПЭНП до и после старения в течение трёх месяцев и ВПЭНП, полученного экструзией из состаренной плёнки, приведены в табл. 1.1.

Характер изменения физико-механических характеристик для ПЭНП и ВПЭНП неодинаков: у первичного полимера наблюдается монотонное снижение прочности и относительного удлинения, которые составляют 30 и 70% соответственно после старения в течение 5 месяцев. Для вторичного ПЭНП характер изменения этих показателей несколько отличается: разрушающее напряжение практически не изменяется, а относительное удлинение уменьшается на 90%. Причиной этого может быть наличие гель-фракции во ВПЭНП, которая выполняет функцию активного наполнителя полимерной матрицы. Наличие такого "наполнителя" – причина появления значительных напряжений, следствием чего является повышение хрупкости материала, резкое снижение относительного удлинения (вплоть до 10% от значений для первичного ПЭ), стойкости к растрескиванию, прочности при растяжении (10 ... 15 МПа), эластичности, повышение жёсткости.

В ПЭ при старении происходит не только накопление кислородосодержащих групп, в том числе кетонных, и низкомолекулярных продуктов, но и значительное снижение физико-механических характеристик, которые не восстанавливаются после вторичной переработки состаренной полиолефиновой плёнки. Структурно-химические превращения в ВПЭНП происходят в основном в аморфной фазе. Это приводит к ослаблению межфазной границы в полимере, в результате чего материал теряет прочность, становится хрупким, ломким и подверженным дальнейшему старению как при повторной переработке в изделия, так и при эксплуатации таких изделий, которые характеризуются низкими физико-механическими показателями и сроком службы.

Для оценки оптимальных режимов переработки вторичного полиэтиленового сырья большое значение имеют его реологические характеристики. Для ВПЭНП характерна низкая текучесть при малых напряжениях сдвига, которая повышается при увеличении напряжения, причём рост текучести для ВПЭ больше, чем для первичного. Причиной этого является наличие геля во ВПЭНП, который значительно повышает энергию активации вязкого течения полимера. Текучесть можно регулировать, также изменяя температуру при переработке – с увеличением температуры текучесть расплава увеличивается.

Итак, на вторичную переработку поступает материал, предыстория которого оказывает весьма существенное влияние на его

физико-механические и технологические свойства. В процессе вторичной переработки полимер подвергается дополнительным механохимическим и термоокислительным воздействиям, причём изменение его свойств зависит от кратности переработки.

При исследовании влияния кратности переработки на свойства получаемых изделий показано, что 3 – 5-кратная переработка оказывает незначительное влияние (гораздо меньше, чем первичная). Заметное снижение прочности начинается при 5 – 10-кратной переработке.

В процессе повторных переработок ВПЭНП рекомендуется повышать температуру литья на 3 ... 5% или число оборотов шнека при экструзии на 4 ... 6% для разрушения образующегося геля. Необходимо отметить, что в процессе повторных переработок, особенно при воздействии кислорода воздуха, происходит снижение молекулярной массы полиолефинов, которое приводит к резкому повышению хрупкости материала. Многократная переработка другого полимера из класса полиолефинов – ПП приводит обычно к увеличению показателя текучести расплава (ПТР), хотя при этом прочностные характеристики материала не претерпевают значительных изменений. Поэтому отходы, образующиеся при изготовлении деталей из ПП, а также сами детали по окончании срока эксплуатации могут быть повторно использованы в смеси с исходным материалом для получения новых деталей [9].

Из всего сказанного выше следует, что вторичное ПО сырьё следует подвергать модификации с целью улучшения качества и повышения срока службы изделий из него.

1.2.2. Технология переработки вторичного полиолефинового сырья в гранулят

Для превращения отходов термопластов в сырьё, пригодное для последующей переработки в изделия, необходима его предварительная обработка. Выбор способа предварительной обработки зависит в основном от источника образования отходов и степени их загрязнённости. Так, однородные отходы производства и переработки ПЭНП обычно перерабатывают на месте их образования, для чего требуется незначительная предварительная обработка – главным образом измельчение и грануляция.

Отходы в виде вышедших из употребления изделий требуют более основательной подготовки. Предварительная обработка отходов сельскохозяйственной ПЭ-плёнки, мешков из-под удобрений, отходов из других компактных источников, а также смешанных отходов включает следующие этапы: сортировка (грубая) и идентификация

(для смешанных отходов), измельчение, разделение смешанных отходов, мойка, сушка. После этого материал подвергают грануляции.

Предварительная сортировка предусматривает грубое разделение отходов по различным признакам: цвету, габаритам, форме и, если это нужно и возможно, по видам пластмасс. Предварительную сортировку производят, как правило, вручную на столах или ленточных конвейерах; при сортировке одновременно удаляют из отходов различные посторонние предметы и включения.

Разделение смешанных (бытовых) отходов термопластов по видам проводят следующими основными способами: флотационным, разделением в тяжёлых средах, аэросепарацией, электросепарацией, химическими методами и методами глубокого охлаждения [12]. 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 тяжёлых средах являются наиболее эффективными и экономически целесообразными из всех перечисленных выше.

Вышедшие из употребления ПО-отходы с содержанием посторонних примесей не более 5% со склада сырья поступают на узел сортировки отходов 1, в процессе которой из них удаляют случайные

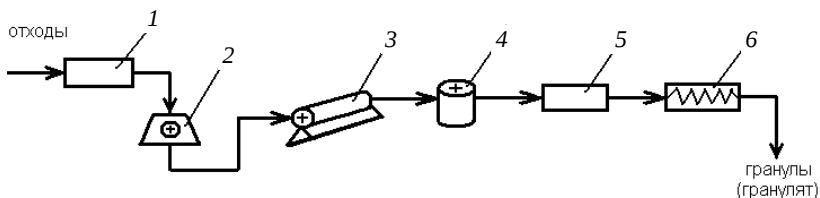


Рис. 1.1. Схема вторичной переработки полиолефинов в гранулы:

1 – узел сортировки отходов; 2 – дробилка; 3 – моечная машина;

4 – центрифуга; 5 – сушильная установка; 6 – гранулятор

инородные включения и выбраковывают сильно загрязнённые куски (рис. 1.1). Отходы, прошедшие сортировку, измельчают в ножевых дробилках 2 мокрого или сухого измельчения до получения рыхлой массы с размером частиц 2 ... 9 мм [13].

Производительность измельчительного устройства определяется не только его конструкцией, числом и длиной ножей, частотой вращения ротора, но и видом отходов. Так, самая низкая производительность при переработке отходов пенопластов, которые занимают очень большой объём и которые трудно компактно загрузить. Более высокая производительность достигается при переработке отходов плёнок, волокон, выдувных изделий.

Для всех ножевых дробилок характерной особенностью является повышенный шум, который связан со спецификой процесса измельчения вторичных полимерных материалов. Для снижения уровня шума измельчитель вместе с двигателем и вентилятором заключают в шумозащитный кожух, который может выполняться разъёмным и иметь специальные окна с заслонками для загрузки измельчаемого материала.

Измельчение – очень важный этап подготовки отходов к переработке, так как степень измельчения определяет объёмную плотность, сыпучесть и размеры частиц получаемого продукта. Регулирование степени измельчения позволяет механизировать процесс переработки, повысить качество материала за счёт усреднения его технологических характеристик, сократить продолжительность других технологических операций, упростить конструкцию перерабатывающего оборудования.

Весьма перспективным способом измельчения является криогенный, который позволяет получать порошки из отходов со степенью дисперсности 0,5 ... 2 мм. Использование порошковой технологии [14] имеет ряд преимуществ: снижение продолжительности смешения; сокращение расхода энергии и затрат рабочего времени на текущее обслуживание смесителей; лучшее распределение компонентов в смеси; уменьшение деструкции макромолекул и др.

Из известных методов получения порошкообразных полимерных материалов, используемых в химической технологии для измельчения отходов термопластов, наиболее приемлемым является способ механического измельчения. Механическое измельчение можно осуществлять двумя путями: криогенным способом (измельчение в среде жидкого азота или другого хладагента) и при обычных температурах в среде дезагломерирующих ингредиентов, которые являются менее энергоёмкими.

Далее измельчённые отходы подают на отмывку в моечную машину 3. Отмывку ведут в несколько приёмов специальными моющими смесями. Отжатую в центрифуге 4 массу с влажностью 10 ...

15% подают на окончательное обезвоживание в сушильную установку 5 до остаточного содержания влаги 0,2%, а затем в гранулятор 6.

Для сушки отходов применяют сушилки различных типов: полочные, ленточные, ковшевые, с "кипящим" слоем, вихревые и т.д.

За рубежом выпускают установки, в которых есть устройства и для мойки, и для сушки производительностью до 350 ... 500 кг/ч. В такой установке измельчённые отходы загружают в ванну, которую заполняют моющим раствором. Плёнка перемешивается лопастной мешалкой, при этом грязь оседает на дно, а отмытая плёнка всплывает. Обезвоживание и сушку плёнки осуществляют на вибросите и в вихревом сепараторе. Остаточная влажность составляет менее 0,1%.

Грануляция является заключительной стадией подготовки вторичного сырья для последующей переработки в изделия. Эта стадия особенно важна для ВПЭНП в связи с его низкой насыпной плотностью и трудностью транспортирования. 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 измельчённых и очищенных отходов ПО наиболее широкое применение нашли одночервячные экструдеры с длиной (25 ... 30) D , оснащённые фильтром непрерывного действия и имеющие зону дегазации. На таких экструдерах довольно эффективно перерабатываются практически все виды вторичных термопластов при насыпной плотности измельчённого материала в пределах 50 ... 300 кг/м³. Однако для переработки загрязнённых и смешанных отходов необходимы червячные прессы специальных конструкций, с короткими многозаходными червяками длиной (3,5 ... 5) D , имеющими цилиндрическую насадку в зоне выдавливания.

Основным блоком этой системы является экструдер с мощностью привода 90 кВт, диаметром шнека 253 мм и отношением $L / D = 3,75$. На выходе экструдера сконструирована гофрированная насадка диаметром 420 мм. Благодаря выделению тепла при трении и сдвиговым воздействиям полимерный материал плавится за короткий промежуток времени, причём обеспечивается быстрая гомогенизация расплава. Изменяя зазор между конусной насадкой и кожухом, можно регулировать усилие сдвига и силу трения, изменяя при этом режим переработки. Поскольку плавление происходит очень быстро, термодеструкции полимера не наблюдается. Система снабжена узлом дегазации, что является необходимым условием при переработке вторичного полимерного сырья.

Вторичные гранулированные материалы получают в зависимости от последовательности процессов резки и охлаждения 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 цилиндрических жгутов, которые отрезаются скользящими по фильерной плите ножами. Полученные гранулы ножом отбрасываются от головки и охлаждаются. Резание и охлаждение можно производить в воздушной среде, в воде либо резание – в воздушной среде, а охлаждение – в воде. Для ПО, которые имеют высокую адгезию к металлу и повышенную склонность к слипанию, в качестве охлаждающей среды применяют воду.

При использовании оборудования с большой единичной мощностью применяют так называемое подводное гранулирование. При этом расплав полимера выдавливается в виде стренг через отверстия фильерной плиты на головке сразу в воду и разрезается на гранулы вращающимися ножами. Температура охлаждающей воды поддерживается в пределах 50 ... 70°C, что способствует более интенсивному испарению остатков влаги с поверхности гранул; количество воды составляет 20 ... 40 м³ на 1 т гранулята.

Чаще всего в головке грануляторов формуются стренги или ленты, которые гранулируются после охлаждения в водяной ванне. Диаметр получаемых гранул составляет 2 ... 5 мм.

Охлаждение должно проводиться при оптимальном режиме, чтобы гранулы не деформировались, не слипались и чтобы обеспечивалось удаление остатков влаги.

Существенное влияние на распределение гранул по размерам оказывает температура головки. Для обеспечения равномерной температуры расплава между экструдером и выходными отверстиями головки располагают решётки. Число выходных отверстий в головке – 20 ... 300.

Производительность процесса гранулирования зависит от вида вторичного термопласта и его реологических характеристик [5].

Исследования гранулята ВПЭ свидетельствуют о том, что его вязкотекучие свойства практически не отличаются от свойств первичного ПЭ, т.е. его можно перерабатывать при тех же режимах экструзии и литья под давлением, что и первичный ПЭ. Однако получаемые изделия характеризуются низкими качеством и долговечностью.

Из гранулята получают упаковки для товаров бытовой химии, вешалки, детали строительного назначения, сельскохозяйственные орудия, поддоны для транспортировки грузов, вытяжные трубы, облицовку дренажных каналов, безнапорные трубы для мелиорации и

другие изделия. Эти изделия получают из "чистого" вторичного сырья. Однако более перспективным является добавление вторичного сырья к первичному в количестве 20 ... 30%. Введение в полимерную композицию пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей позволяет увеличить эту цифру до 40 ... 50%. Это повышает физико-механические характеристики изделий, однако их долговечность (при эксплуатации в жёстких климатических условиях) составляет всего 0,6 ... 0,75 от долговечности изделий из первичного полимера. Более эффективный путь – модификация вторичных полимеров, а также создание высоконаполненных вторичных полимерных материалов.

1.2.3. Описание конструкции оборудования для измельчения

Оборудование для измельчения применяется в химической промышленности для проведения технологических операций: дробления, раздавливания, истирания, расщепления волокнистых ингредиентов и отходов полимерных материалов при их вторичной переработке, а также других операций. Применяемое оборудование: дробилки, мельницы, дезинтеграторы, грануляторы, резательные станки, дистилляторы и др. В качестве рабочих органов дробилок используют роторы с жёсткими продольными билами, молотковыми, крестовыми, консольно-стержневыми, ножевыми устройствами. Типовые бильные валы показаны на рис. 1.2.

Первый тип роторов характеризуется массивностью и жёстко закреплёнными на них билами различной конфигурации. Служат для грубого дробления твёрдых тел (различных смол, твёрдых компонентов и др.). Молотковые устройства 2 характеризуются наличием шарнирно закреплённых насадок-молотков и служат для дробления твёрдых тел, в том числе и отходов пластмасс. Третий тип насадок пригоден для вторичного дробления, разрыхления и распушки продуктов химических производств. Консольно-стержневые насадки 4 характеризуются наличием стержней, жёстко закреплённых в дисках, расположенных концентрично и вращающихся навстречу друг другу. Применяются в дезинтеграторах для дробления серы, графита, асбеста, отхо-

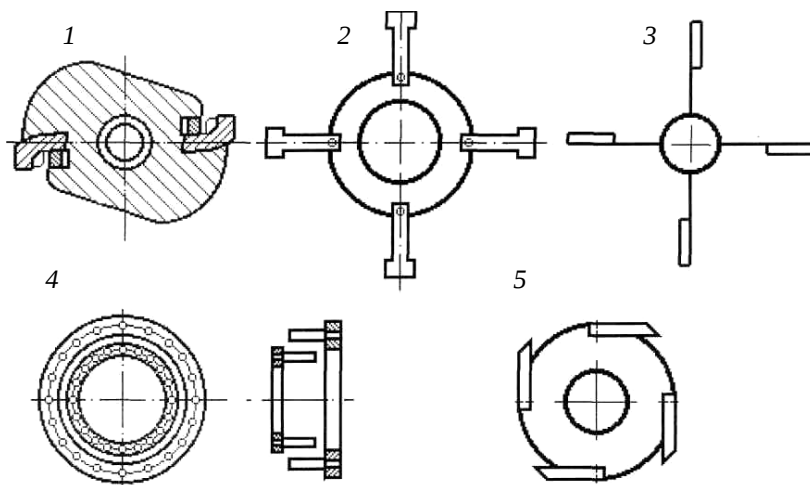


Рис. 1.2. Типовые конструкции бильных валов:

1 – с продольными билами; 2 – молотковые устройства; 3 – крестовые устройства; 4 – консольно-стержневые насадки; 5 – ножевые роторы

дов РТИ и других материалов. Ножевые роторы 5 характеризуются наличием нескольких жёстко закрепленных ножей и используются в дезинтеграторах по переработке полимерных материалов и отходов пластмасс, шин и РТИ.

Типичная конструкция ножевого измельчителя показана на рис. 1.3.

Полимерные материалы, подлежащие дроблению, из загрузочного бункера 8 поступают в измельчительную камеру и захватываются вращающимся ротором 5. Измельчение происходит между двумя ножами 7, установленными на вращающемся роторе 5 и неподвижном корпусе 3. Качество измельчения материалов определяется величиной зазора между ножами. Регулировка зазора производится путём радиального перемещения ножей на роторе. Степень измельчения характеризуется величиной отверстий калибровочной решётки 9. При перегрузках (например, заклинивании ножей при попадании металлических предметов) шпильки 6 срезаются, и диск свободно будет вращаться относительно ротора, тем самым предохраняя электродвигатель от перегрузок.

Перспективным направлением в конструировании измельчителей барабанного типа является разработка вибровращательных мельниц. Такое оборудование исключает недостатки присущие барабанным шаровым и вибрационным мельницам: низкую эффективность процесса измельчения, наличие застойных зон, значительную металлоёмкость и ограничение по скорости вращения барабана.

Конструктивная схема вибровращательной мельницы показана на рис. 1.4.

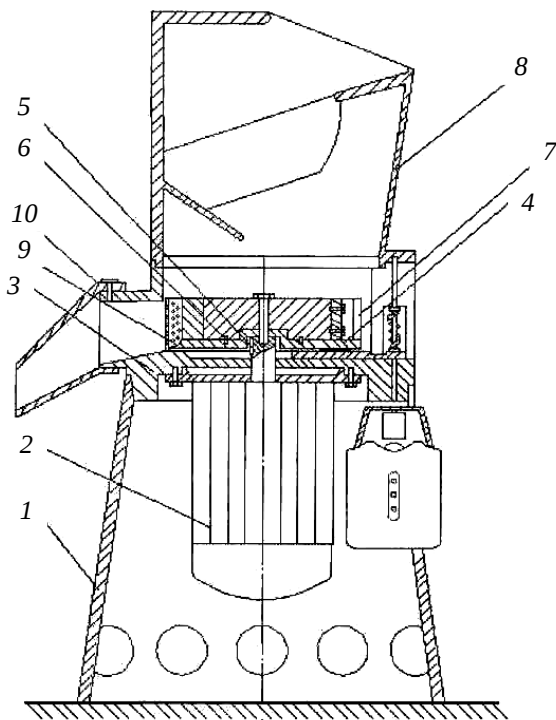


Рис. 1.3. Ножевой измельчитель:

1 – станина; 2 – фланцевый электродвигатель; 3 – корпус; 4 – диск;
5 – ротор; 6 – шпильки; 7 – ножи; 8 – загрузочная воронка;
9 – сменная калибрующая решётка; 10 – лоток

Схема состоит из барабана 1, его подшипниковых опор 2, которые жёстко установлены на стойках 3, опирающихся на виброплиту 4, которая монтируется на четырёх цилиндрических пружинах 6. Вибратор 5 крепится к нижней поверхности плиты 4. Вращение барабана осуществляется от электродвигателя, через редуктор (вариатор) (на рис. 1.4 – условно не показано) и клиноремённую передачу 8.

Скорость вращения барабана определяется по эмпирической формуле:

$$n = \frac{8}{(2R_6)^{0,5}} (5\varphi + 2), \quad (1.1)$$

где R_6 – радиус барабана, м; $\varphi = 0,35 \dots 0,45$ – коэффициент заполнения барабана мелющими телами.

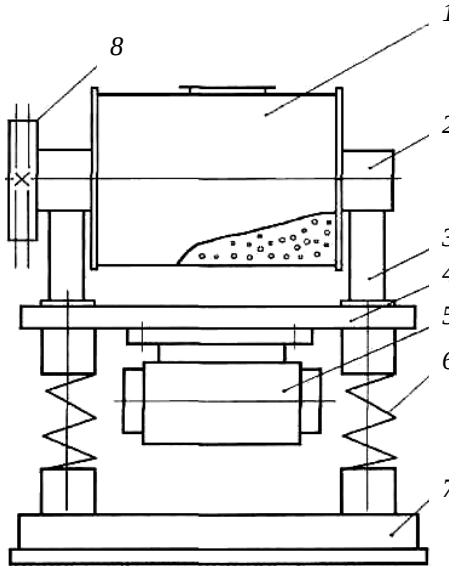


Рис. 1.4. Конструктивная схема вибровращательной мельницы:
1 – барабан; 2 – узел подшипника; 3 – стойка; 4 – виброплита; 5 – вибратор;
6 – пружина; 7 – плита; 8 – клиноременная передача

Масса шаровой загрузки

$$G_{ш} = \pi R_6 L_6 \varphi \rho_{ш}, \quad (1.2)$$

где L_6 – длина барабана, м; $\rho_{ш}$ – насыпная плотность мелющих тел, м.

Диаметр размольных тел

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{3q \cdot 10^{-2}}{\pi \rho_0}}, \quad (1.3)$$

$$\text{где } q = \frac{cE_0}{8 \cdot [R_6^2 (n/30)^2 - 2R_6^4 (n/30)^6 + R_6^6 (n/30)^{10}]}; \quad c = 0,57 -$$

коэффициент при сухом измельчении и $c = 5,5$ – при мокром измельчении; E_0 – энергия начала разрушения частиц.

Мощность, необходимая для вращения барабана:

$$N_1 = \frac{1,1M\rho_{\text{ш}}R_6^{2,5}L_6}{6 \cdot 10^{-4}}, \quad (1.4)$$

где $M = 0,5$ – эмпирический коэффициент работы массы мелющих тел.

Мощность, потребляемая электродвигателем вибратора:

$$N_2 = \frac{N_3}{\eta}, \quad (1.5)$$

где $N_3 = \frac{\omega^3 K Q M_{\text{в}}^2 G_1}{10^7 \cdot [G_2 + Q^2 (G_1^2 + G_2^2)]}$; ω – частота колебаний барабана, с^{-1} ;

$M_{\text{в}}$ – момент вибратора, $\text{Н} \cdot \text{м}$; G_1 – масса загрузки, кг; G_2 – масса колеблющихся узлов измельчителя (без загрузки), кг; $Q = 0,4 \dots 0,5$ – экспериментальный коэффициент; $K = 1$ – коэффициент, характеризующий передачу мощности от барабана к загрузке.

Средняя амплитуда колебаний барабана

$$A_{\text{ср}} = \frac{M_{\text{в}}}{G_2} \sqrt{\frac{1 + Q^2}{1 + Q^2(1 + \mu^2)}}, \quad (1.6)$$

где $\mu = G_1/G_2$ – коэффициент соотношения массы загрузки и массы колеблющихся тел узлов мельницы. Оптимальное значение $\mu = 1,8$.

Суммарная мощность вибровращательного измельчителя

$$N_{\text{с}} = N_1 + N_2, \quad (1.7)$$

т.е. мощность, затрачиваемая на вращение барабана и его вибрацию.

Более полное описание конструкций резки каучуков и измельчения других ингредиентов смесей изложено в [4 – 6].

Определение основных параметров ножевого измельчителя

Для составления технической характеристики ножевого измельчителя студент должен определить мощность привода и производительность ножевого измельчителя при дроблении отходов термопластов, используя приведённые ниже зависимости и методы, изложенные в литературе и лекционном курсе. При этом задаются следующие параметры: направление и скорость вращения ротора, величина загрузки отходов полимера, время измельчения, величина зазора между ножами, суммарная площадь отверстий сита.

Производительность ножевых измельчителей определяется по формуле:

$$G_n = 3600VS\varphi\gamma, \quad (1.8)$$

где V – скорость движения крошки через сечение отверстий сита, м/с; S – суммарная площадь отверстий сита, м²; $\varphi = 0,5 \dots 0,8$ – коэффициент полноты заполнения отверстий сита крошкой; γ – насыпная плотность крошки, кг/м³.

$$V = \frac{Q_v}{3600S\varphi}, \quad (1.9)$$

где Q_v – объёмная производительность измельчителя, м³/ч.

$$S = \frac{\pi d^2}{4} k, \quad (1.10)$$

где d – диаметр отверстий сменной калибрующей решётки, м; k – число отверстий в сменной калибрующей решётке.

Мощность на валу электродвигателя измельчителя

$$N_d = \frac{PV_p z}{1000\eta}, \quad (1.11)$$

где $P = \tau_{cp} F$ – сила среза материала одним ножом ротора, Н; τ_{cp} – напряжение среза материала, Н/м²; $F = \delta l$ – площадь среза, м²; δ – толщина среза, м; l – длина ножа, м; $V_p = \pi R n / 30$ – скорость вращения ротора, м/с; R – радиус действия силы среза (определяется путём геометрического измерения), м; n – число оборотов двигателя, об/мин; z – количество ножей; η – КПД привода измельчителя.

1.2.4. Способы модификации вторичных полиолефинов

Результаты исследования механизмов процессов, протекающих при эксплуатации и переработке ПО, и их количественное описание позволяют сделать вывод о том, что получаемые из вторичного сырья полупродукты должны содержать не более 0,1 ... 0,5 моля окисленных активных групп и иметь оптимальные молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (ММР), а также обладать воспроизводимыми физико-механическими и технологическими показателями. Только в этом случае полупродукт можно использовать для производства изделий с гарантированным сроком службы взамен дефицитного первичного ПО-сырья. Однако получаемый в настоящее время гранулят этим требованиям не удовлетворяет.

Надёжным путём решения проблемы создания качественных полимерных материалов и изделий из вторичных ПО является модификация гранулята, цель которой – экранирование функциональных групп и активных центров химическими или физико-химическими способами и создание однородного по структуре материала с воспроизводимыми свойствами.

Методы модификации вторичного ПО-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 шитого ВПЭНП достигаются при введении 2 ... 2,5% пероксида дикумила на вальцах при 130°C 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 путём 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 мас. 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, получаемых из вторичных ПО, является термомеханическая обработка кремнийорганическими соединениями. Этот способ позволяет получать изделия из вторичного сырья с повышенными прочностью, эластичностью и стойкостью к старению.

Механизм модификации заключается в образовании химических связей между силоксановыми группами кремнийорганической жидкости и неопределёнными связями с кислородосодержащими группами вторичных ПО.

Технологический процесс получения модифицированного материала включает следующие стадии: сортировка, дробление и отмывка отходов; обработка отходов кремнийорганической жидкостью при $90 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 4 ... 6 ч; сушка модифицированных отходов методом центрифугирования; перегрануляция модифицированных отходов.

Помимо твёрдофазного 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.

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 плёнки, транспортная многооборотная тара и др.). Это в значительной степени сократит дефицит первичного полимерного сырья.

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 (измельчённые 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 нём фенольных соединений, способствующих стабилизации ВПЭН при эксплуатации; слюды — с получением изделий, обладающих низкой ползучестью, повышенной тепло- и атмосферостойкостью, а также характеризующихся небольшим износом перерабатывающего оборудования и низкой стоимостью. Каолин, ракушечник, сланцевая зола, угольные сферы и железо применяются как дешёвые 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), причём применение измельчённого, порошкообразного ВПЭ позволило сохранить строение чешуек при минимальном разрушении.

Композиции, содержащие лигнин, сланцы, каолин, сферы, отходы сапропеля, обладают сравнительно невысокими физико-механическими показателями, зато они являются наиболее дешёвыми и могут найти применение при производстве изделий строительного назначения.

1.3. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В процессе переработки полимеры подвергаются воздействию высоких температур, сдвиговых напряжений и окислению, что приводит к изменению структуры материала, его технологических и эксплуатационных свойств. На изменение структуры материала решающее влияние оказывают термические и термоокислительные процессы.

ПВХ – один из наименее стабильных карбоцепных промышленных полимеров. Реакция деструкции ПВХ – дегидрохлорирование начинается уже при температурах выше 100°C, а при 160°C реакция протекает очень быстро. В результате термоокисления ПВХ происходят агрегативные и дезагрегативные процессы – сшивание и деструкция.

Деструкция ПВХ сопровождается изменением начальной окраски полимера из-за образования хромофорных группировок и существенным ухудшением физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных характеристик. В результате сшивания происходит превращение линейных макромолекул в разветвлённые и, в конечном счёте, в шитые трёхмерные структуры; при этом значительно ухудшаются растворимость полимера и его способность к переработке. В случае пластифицированного ПВХ сшивание уменьшает совместимость пластификатора с полимером, увеличивает миграцию пластификатора и необратимо ухудшает эксплуатационные свойства материалов.

Наряду с учётом влияния условий эксплуатации и кратности переработки вторичных полимерных материалов необходимо оценить рациональное соотношение отходов и свежего сырья в композиции, предназначенной к переработке.

При экструзии изделий из смешанного сырья существует опасность брака из-за разной вязкости расплавов, поэтому предлагается экструдировать первичный и вторичный ПВХ на разных машинах, однако порошкообразный ПВХ практически всегда можно смешивать с вторичным полимером [5].

Важной характеристикой, определяющей принципиальную возможность вторичной переработки ПВХ-отходов (допустимое время переработки, срок службы вторичного материала или изделия), а также необходимость дополнительного усиления стабилизирующей группы, является время термостабильности.

1.3.1. Методы подготовки отходов поливинилхлорида

Однородные производственные отходы, как правило, подвергаются вторичной переработке, причём в случаях, когда глубокому старению подвергаются лишь тонкие слои материала.

В некоторых случаях рекомендуется использовать абразивный инструмент для снятия деструктированного слоя с последующей переработкой материала в изделия, которые не уступают по свойствам изделиям, полученным из исходных материалов.

Для отделения полимера от металла (провода, кабели) используют пневматический способ. Обычно выделенный пластифицированный ПВХ может использоваться в качестве изоляции для проводов с низким напряжением или для изготовления изделий методом литья под давлением. Для удаления металлических и минеральных включений может быть использован опыт мукомольной промышленности, основанный на применении индукционного способа, метода разделения по магнитным свойствам. Для отделения алюминиевой фольги от термопласта используют нагрев в воде при 95 ... 100°C.

Предлагается негодные контейнеры с этикетками погружать в жидкий азот или кислород с температурой не выше -50°C для придания этикеткам или адгезиву хрупкости, что позволит затем их легко измельчить и отделить однородный материал, например бумагу.

Энергетически экономичен способ сухой подготовки пластмассовых отходов с помощью компактора. Способ рекомендуется для переработки отходов искусственных кож (ИК), линолеумов из ПВХ и включает ряд технологических операций: измельчение, сепарацию текстильных волокон, пластикацию,

гомогенизацию, уплотнение и грануляцию; можно также вводить добавки. Подкладочные волокна отделяются трижды – после первого ножевого дробления, после уплотнения и вторичного ножевого дробления. Получают формовочную массу, которую можно перерабатывать литьём под давлением, содержащую ещё волокнистые компоненты, которые не мешают переработке, а служат наполнителем, усиливающим материал.

1.3.2. Методы переработки отходов поливинилхлоридных пластиков

Литьё под давлением

Основными видами отходов на основе ненаполненных ПВХ являются нежелатинизированный пластизоль, технологические отходы и бракованные изделия. На предприятиях лёгкой промышленности России действует следующая технология переработки отходов пластизоля методами литья под давлением.

Установлено, что изделия из вторичных ПВХ-материалов удовлетворительного качества можно получить по пластизольной технологии. Процесс включает измельчение отходов плёнок и листов, приготовление пасты ПВХ в пластикаторе, формование нового изделия методом литья.

Нежелатинизированный пластизоль при очистке дозатора, смесителя собирали в ёмкости, подвергали желатинизации, далее смешивали с технологическими отходами и бракованными изделиями на вальцах, полученные листы подвергали переработке на измельчителях роторного типа. Полученную таким образом пластизольную крошку перерабатывали методом литья под давлением. Пластизольная крошка в количестве 10 ... 50 мас. ч. может быть использована в композиции с каучуком для получения резиновых смесей, причём это позволяет исключить из рецептур мягчители.

Для переработки отходов методом литья под давлением, как правило, применяют машины, работающие по типу интрузии, с постоянно вращающимся шнеком, конструкция которого обеспечивает самопроизвольный захват и гомогенизацию отходов.

Одним из перспективных методов использования отходов ПВХ является многокомпонентное литьё. При таком способе переработки изделие имеет наружный и внутренний слои из различных материалов. Наружный слой – это, как правило, товарные пластмассы высокого качества, стабилизированные, окрашенные, имеющие хороший внешний вид. Внутренний слой – вторичное поливинилхлоридное сырьё. Переработка термопластов данным методом позволяет

значительно экономить дефицитное первичное сырьё, сокращая его потребление более чем в два раза.

Экструзия

В настоящее время одним из наиболее эффективных способов переработки отходов полимерных материалов на основе ПВХ с целью их утилизации является метод упругодеформационного диспергирования, основанный на явлении множественного разрушения в условиях комбинированного воздействия на материал высокого давления и сдвиговой деформации при повышенной температуре.

Упругодеформационное диспергирование предварительно грубодроблённых материалов с размером частиц 103 мкм проводится в одношнековом роторном диспергаторе. Искользованные отходы пластифицированных дублированных плёночных материалов на различной основе (линолеум на полиэфирной тканевой основе, пеноплен на бумажной основе, искусственная кожа на хлопчатобумажной тканевой основе) перерабатываются в дисперсный однородный вторичный материал, представляющий смесь ПВХ-пластиков с измельчённой основой с наиболее вероятным размером частиц 320 ... 615 мкм преимущественно асимметричной формы, с высокой удельной поверхностью (2,8 ... 4,1 м²/г). Оптимальные условия диспергирования, при которых образуется наиболее высокодисперсный продукт – температура по зонам диспергатора 130 ... 150 ... 70°C; степень загрузки не более 60%; минимальная скорость вращения шнека 35 об/мин. Повышение температуры переработки ПВХ-материалов приводит к нежелательной интенсификации деструкционных процессов в полимере, выражающейся в потемнении продукта. Повышение степени загрузки и скорости вращения шнека ухудшает дисперсность материала.

Переработку отходов безосновных пластифицированных ПВХ-материалов (сельхозплёнка, изоляционная плёнка, ПВХ-шланги) методом упругодеформационного диспергирования с получением качественного высокодисперсного вторичного материала можно проводить без технологических затруднений при более широком варьировании режимов диспергирования. Образуется более тонкодисперсный продукт с размером частиц 240 ... 335 мкм преимущественно сферической формы.

Упругодеформационное воздействие при диспергировании жёстких ПВХ-материалов (ударопрочный материал для бутылок под минеральную воду, сантехнические ПВХ-трубы и др.) необходимо

проводить при более высоких температурах (170 ... 180 ... 70°C), степени загрузки не более 40% и минимальной скорости вращения шнека

35 об/мин. При отклонении от заданных режимов диспергирования наблюдаются технологические затруднения и ухудшение качества получаемого вторичного продукта по дисперсности.

В процессе переработки отходов ПВХ-материалов одновременно с диспергированием можно осуществлять модификацию полимерного материала путём введения в исходное сырьё 1 ... 3 мас. ч. металлсодержащих термостабилизаторов и 10 ... 30 мас. ч. пластификаторов. Это приводит к повышению запаса термостабильности при использовании стеаратов металлов на 15 ... 50 мин и улучшению показателя текучести расплава, переработанного совместно со сложнэфирными пластификаторами материала на 20 ... 35%, а также улучшению технологичности процесса диспергирования.

Получаемые вторичные ПВХ-материалы благодаря высокой дисперсности и развитой поверхности частиц обладают поверхностной активностью. Это свойство образующихся порошков предопределило их весьма хорошую совместимость с другими материалами, что позволяет использовать их для замены (до 45% мас.) исходного сырья при получении тех же или новых полимерных материалов.

Для переработки отходов ПВХ могут быть также использованы двухшнековые экструдеры. В них достигается прекрасная гомогенизация смеси, а процесс пластикации осуществляется в более мягких условиях. Так как двухшнековые экструдеры работают по принципу вытеснения, то время пребывания полимера в них при температуре пластикации чётко определено и его задержка в зоне высоких температур исключается. Это предотвращает перегрев и термодеструкцию материала. Равномерность прохождения полимера по цилиндру обеспечивает хорошие условия для дегазации в зоне пониженного давления, что позволяет удалять влагу, продукты деструкции и окисления и другие летучие вещества, как правило, содержащиеся в отходах.

Для переработки полимерных комбинированных материалов, в том числе искусственной кожи (ИК), отходов кабельной изоляции, термопластичных покрытий на бумажной основе и других, могут быть использованы способы, основанные на комбинации экструзионной подготовки и формования методом прессования. Для реализации этого метода предлагается агрегат, состоящий из двух машин, впрыск каждой из которых 10 кг. Доля присутствующих в отходах специально

введённых в них неполимерных материалов может составлять до 25%, причём даже содержание меди может достигать 10%.

Также применяется метод совместной экструзии свежего термопласта, образующего пристенные слои, и полимерных отходов, составляющих внутренний слой, в результате может быть получено трёхслойное изделие (например, плёнка). Другой метод – раздувное формование предложен в работе [15]. В разработанной конструкции экструзионно-раздувной установки в качестве генератора расплава предусмотрен червячно-дисковый экструдер с раздувным приводом. Экструзией с раздувом из смеси первичного и вторичного ПВХ изготавливают бутылки, ёмкости и другие полые изделия.

К а л а н д р о в а н и е

Примером переработки отходов методом каландрования может служить так называемый процесс "Регал", заключающийся в каландровании материала и получении плит и листов, которые применяются для производства тары и мебели. Удобство такого процесса для переработки отходов различного состава заключается в лёгкости его регулировки путём изменения зазора между валками каландра для достижения хорошего сдвигового и диспергирующего воздействия на материал. Хорошая пластикация и гомогенизация материала при переработке обеспечивают получение изделий с достаточно высокими прочностными показателями. Способ экономически выгоден для термопластов, пластицируемых при относительно низких температурах, в основном, это мягкий ПВХ.

Для подготовки отходов ПВХ и линолеума разработан агрегат, состоящий из ножевой дробилки, смесительного барабана и трёхвалковых рафинировочных вальцов. Компоненты смеси в результате большой фрикции, высокого прессующего давления и перемешивания между вращающимися поверхностями ещё больше измельчаются, пластицируются и гомогенизируются. Уже за один проход через машину материал приобретает достаточно хорошее качество.

П р е с с о в а н и е

Одним из традиционных методов переработки отходов полимерных материалов является прессование, в частности, наиболее распространённым может быть назван метод "Регал-Конвертер". Помол отходов равномерной толщины на транспортной ленте подают в печь и расплавляют. Пластицированная таким образом масса затем

спрессовывается. Предложенным методом перерабатывают смеси пластмасс с содержанием посторонних веществ более 50%.

Существует непрерывный способ переработки отходов синтетических ковров и ПВХ. Суть его в следующем: размотые отходы подают в смеситель, куда добавляют 10% связующего материала, пигменты, наполнители (для усиления). Из этой смеси прессуют пластины в двухленточном прессе. Пластины имеют толщину 8 ... 50 мм при плотности около 650 кг/м^3 . Благодаря пористости пластины обладают тепло- и звукоизоляционными свойствами. Они находят применение в машиностроении и в автомобильной промышленности в качестве конструкционных элементов. При одно- или двухстороннем кашировании эти пластины можно использовать в мебельной промышленности. В США процесс прессования используется для изготовления тяжёловесных пластин.

Также применяется другой технологический способ, основанный на вспенивании в форме [8]. Разработанные варианты отличаются методами введения порообразователей во вторичное сырьё и подводом теплоты. Порообразователи могут быть введены в закрытом смесителе или экструдере. Однако производительнее метод формового вспенивания, когда процесс порообразования проводят в прессе.

Существенным недостатком метода прессового спекания полимерных отходов является слабое перемешивание компонентов смеси, что приводит к снижению механических показателей получаемых материалов.

Проблема регенерации отходов ПВХ-пластиков в настоящее время интенсивно разрабатывается, однако имеется немало трудностей, связанных прежде всего с наличием наполнителя. Некоторые разработчики пошли по пути выделения полимера из композита с последующим его использованием. Однако зачастую эти технологические варианты неэкономичны, трудоемки и пригодны для узкого ассортимента материалов.

Известные способы прямого термоформования либо требуют высоких дополнительных затрат (подготовительные операции, добавка первичного полимера, пластификаторов, использование специального оборудования), либо не позволяют перерабатывать высоконаполненные отходы, в частности, ПВХ-пластиков.

1.4. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ

Отходы полистирола накапливаются в виде вышедших из употребления изделий из ПС и его сополимеров (хлебницы, вазы, сырницы, различная посуда, решётки, банки, вешалки, облицовочные листы, детали торгового и лабораторного оборудования и т.д.), а также

в виде промышленных (технологических) отходов ПС общего назначения, ударопрочного ПС (УПС) и его сополимеров.

Вторичное использование полистирольных пластиков может идти по следующим путям:

- утилизация сильно загрязнённых промышленных отходов;
- утилизация технологических отходов УПС и АБС-пластика методами литья под давлением, экструзии и прессования;
- утилизация изношенных изделий;
- утилизация отходов пенополистирола (ППС);
- утилизация смешанных отходов.

Сильно загрязнённые промышленные отходы образуются в производстве ПС и полистирольных пластиков при чистке реакторов, экструдеров и технологических линий в виде кусков различной величины и формы. Эти отходы вследствие загрязнённости, неоднородности и низкого качества в основном уничтожают путём сжигания. Возможна их утилизация деструкцией, с использованием получаемых жидких продуктов в качестве топлива.

Возможность присоединения к бензольному кольцу полистирола ионогенных групп позволяет получать на его основе иониты. Растворимость полимера в процессе переработки и эксплуатации также не меняется. Поэтому для получения механически прочных ионитов можно применять технологические отходы и изношенные полистирольные изделия, молекулярную массу которых путём термической деструкции доводят до значений, которые требуются по условиям синтеза ионитов (40 ... 50 тыс.). Последующее хлорметилирование полученных продуктов приводит к появлению соединений, растворимых в воде, что свидетельствует о возможности использования вторичного полистирольного сырья для получения растворимых полиэлектролитов.

Технологические отходы ПС (так же, как и ПО) по своим физико-механическим и технологическим свойствам не отличаются от первичного сырья. Эти отходы являются возвратными и в основном используются на тех предприятиях, где они образуются. Их можно добавлять к первичному ПС или использовать в качестве самостоятельного сырья при производстве различных изделий.

Значительное количество технологических отходов (до 50%) образуется в процессе переработки полистирольных пластиков литьём под давлением, экструзией и вакуум-формованием, возврат которых в технологические процессы переработки позволяет значительно повысить эффективность использования полимерных материалов и создавать безотходные производства в промышленности переработки пластмасс.

АБС-пластики широко применяются в автомобилестроении для изготовления крупных деталей автомобилей, при производстве сантехнического оборудования, труб, товаров народного потребления и т.д.

В связи с увеличением потребления стирольных пластиков растёт и количество отходов, использование которых является экономически и экологически целесообразным с учётом возрастания стоимости сырья и уменьшения его ресурсов. Во многих случаях вторичное сырьё можно использовать для замены первичных материалов.

Установлено, что при неоднократной переработке АБС-полимера в нем протекают два конкурирующих процесса: с одной стороны, частичная деструкция макромолекул, с другой – частичная межмолекулярная сшивка, возрастающие по мере увеличения числа циклов переработки.

При выборе способа переработки экструзионного АБС доказана принципиальная возможность формования изделий методами прямого прессования, экструзии, литья под давлением.

Эффективной технологической стадией переработки отходов АБС является сушка полимера, позволяющая довести содержание влаги в нём до уровня, не превышающего 0,1%. В этом случае устраняется образование таких дефектов в материале, возникающих от избытка влаги, как чешуйчатая поверхность, серебристость, расслаивание изделий по толщине; от предварительной сушки свойства материала улучшаются на 20 ... 40%.

Однако способ прямого прессования оказывается малопроизводительным, а экструзия полимера затрудняется из-за его высокой вязкости.

Перспективной представляется переработка технологических отходов АБС-полимера методом литья под давлением. При этом для улучшения текучести полимера необходимо вводить технологические добавки. Добавка к полимеру облегчает процесс переработки АБС-полимера, так как приводит к увеличению подвижности макромолекул, гибкости полимера и снижению его вязкости.

Полученные по такому способу изделия по своим эксплуатационным показателям не уступают изделиям из первичного полимера, а порой даже превосходят их.

Бракованные и изношенные изделия можно утилизировать измельчением с последующим формованием полученной крошки в смеси с первичными материалами или в качестве самостоятельного сырья.

Значительно более сложная ситуация наблюдается в области утилизации изношенных изделий из ПС, в том числе вспененных пластиков. За рубежом основными путями их утилизации являются

пиролиз, сжигание, фото- или биоразложение, захоронение. Амортизированные изделия культурно-бытового назначения, а также промышленности полимерных, строительных, теплоизоляционных материалов и других можно подвергать повторной переработке в изделия. В основном это касается изделий из ударопрочного ПС.

Блочный ПС необходимо перед повторной переработкой совмещать с ударопрочным ПС (в соотношении 70 : 30), модифицировать другими способами или подвергать вторичной переработке его сополимера с акрилонитрилом, метилметакрилатом (МС) или тройные сополимеры с МС и акрилонитрилом (МСН). Соплимеры МС и МСН отличаются более высокой стойкостью к атмосферному старению (по сравнению с ударопрочными композициями), что имеет большое значение при последующей переработке. Вторичный ПС можно добавлять к ПЭ.

Для превращения отходов полистирольных плёнок во вторичное полимерное сырьё их подвергают агломерированию в роторных агломераторах. Низкое значение ударной вязкости ПС обуславливает быстрое измельчение (по сравнению с другими термопластами). Однако высокая адгезионная способность ПС приводит, во-первых, к слипанию частиц материала и образованию крупных агрегатов до того (80°C), как материал становится пластичным (130°C), и, во-вторых, к прилипанию материала к перерабатывающему оборудованию. Это значительно затрудняет агломерирование ПС по сравнению с ПЭ, ПП и ПВХ.

Отходы ППС можно растворять в стироле, а затем полимеризовать в смеси, содержащей измельчённый каучук и другие добавки. Полученные таким способом сополимеры характеризуются достаточно высокой ударной прочностью.

В настоящее время перед перерабатывающей промышленностью стоит проблема переработки смешанных отходов пластмасс. Технология переработки смешанных отходов включает сортировку, помол, промывку, сушку и гомогенизацию. Полученный из смешанных отходов вторичный ПС обладает высокими физико-механическими показателями, его можно в расплавленном состоянии добавлять в асфальт и битум. При этом снижается их стоимость, и прочностные характеристики возрастают примерно на 20%.

Для повышения качества вторичного полистирольного сырья проводят его модификацию. Для этого необходимы исследования его свойств в процессе термостарения и эксплуатации. Старение ПС-пластиков имеет свою специфику, которая наглядно проявляется особенно для ударопрочных материалов, которые помимо ПС содержат каучуки.

При термообработке материалов из ПС (при 100 ... 200°С) его окисление идёт через образование гидропероксидных групп, концентрация которых в начальной стадии окисления быстро растёт, с последующим образованием карбонильных и гидроксильных групп.

Гидропероксидные группы инициируют процессы фотоокисления, протекающие при эксплуатации изделий из ПС в условиях воздействия солнечной радиации. Фотодеструкция инициируется также ненасыщенными группами, содержащимися в каучуке. Следствием комбинированного влияния гидропероксидных и ненасыщенных групп на ранних стадиях окисления и карбонильных групп на более поздних стадиях является меньшая стойкость к фотоокислительной деструкции изделий из ПС по сравнению с ПО. Наличие ненасыщенных связей в каучуковой составляющей УПС при его нагревании приводит к автоускорению процесса деструкции.

При фотостарении ПС, модифицированного каучуком, разрыв цепи преобладает над образованием поперечных связей, особенно при большом содержании двойных связей, что оказывает значительное влияние на морфологию полимера, его физико-механические и реологические свойства.

Все эти факторы необходимо учитывать при повторной переработке изделий из ПС и УПС.

1.5. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИАМИДОВ

Значительное место среди твёрдых полимерных отходов занимают отходы полиамидов, образующиеся в основном при производстве и переработке в изделия волокон (капрон и анид), а также вышедшие из употребления изделия. Количество отходов при производстве и переработке волокна достигает 15% (из них при производстве – 11 ... 13%). Так как ПА – дорогостоящий материал, обладающий рядом ценных химических и физико-механических свойств, рациональное использование его отходов приобретает особую важность.

Многообразие видов вторичного ПА требует создания специальных методов переработки и в то же время открывает широкие возможности для их выбора.

Наиболее стабильными показателями обладают отходы ПА-6,6, что является предпосылкой создания универсальных методов их переработки. Ряд отходов (обрезиненный корд, обрезь, изношенные чулочно-носочные изделия) содержит неполиамидные составляющие и требует специального подхода при переработке. Изношенные изделия загрязнены, причём количество и состав загрязнений определяется

условиями эксплуатации изделий, организацией их сбора, хранения и транспортирования.

Основными направлениями переработки и использования отходов ПА можно назвать измельчение, термоформование из расплава, деполимеризацию, переосаждение из раствора, различные методы модификации и текстильную обработку с получением материалов волокнистой структуры [17]. Возможность, целесообразность и эффективность применения тех или иных отходов обусловлены, в первую очередь, их физико-химическими свойствами.

Большое значение имеет молекулярная масса отходов, которая влияет на прочность регенерированных материалов и изделий, а также на технологические свойства вторичного ПА. Значительное влияние на прочность, термостабильность и условия переработки оказывает содержание низкомолекулярных соединений в ПА-6. Наиболее термостабильным в условиях переработки является ПА-6,6.

Для выбора методов и режимов переработки, а также направлений использования отходов важным является изучение термического поведения вторичного ПА. При этом значительную роль могут играть структурно-химические особенности материала и его предыстория.

1.5.1. Методы переработки отходов ПА

Существующие способы переработки отходов ПА можно отнести к двум основным группам: механические, не связанные с химическими превращениями, и физико-химические. Механические способы включают измельчение и различные приёмы и методы, используемые в текстильной промышленности для получения изделий с волокнистой структурой.

Механической переработке могут быть подвергнуты слитки, некондиционная лента, литьевые отходы, частично вытянутые и невытянутые волокна.

Измельчение является не только операцией, сопровождающей большинство технологических процессов, но и самостоятельным методом переработки отходов. Измельчение позволяет получить порошкообразные материалы и крошку для литья под давлением из слитков, ленты, щетины. Характерно, что при измельчении физико-химические свойства исходного сырья практически не изменяются. Для получения порошкообразных продуктов применяют, в частности, процессы криогенного измельчения.

Отходы волокон и щетины используют для производства рыболовной лесы, мочалок, сумочек, однако при этом требуются значительные затраты ручного труда.

Из механических методов переработки отходов наиболее перспективными, получившими широкое распространение следует считать производство нетканых материалов, напольных покрытий и штапельных тканей. Особую ценность для этих целей представляют отходы полиамидных волокон, которые легко перерабатываются и окрашиваются.

Физико-химические методы переработки отходов ПА могут быть классифицированы следующим образом:

- деполимеризация отходов с целью получения мономеров, пригодных для производства волокна и олигомеров с последующим их использованием в производстве клеев, лаков и других продуктов;
- повторное плавление отходов для получения гранулята, агломерата и изделий экструзией и литьём под давлением;
- переосаждение из растворов с получением порошков для нанесения покрытий;
- получение композиционных материалов;
- химическая модификация для производства материалов с новыми свойствами (получение лаков, клеев и т.д.).

Деполимеризация широко применяется в промышленности для получения высококачественных мономеров из незагрязнённых технологических отходов.

Деполимеризацию проводят в присутствии катализаторов, которыми могут быть нейтральные, основные или кислые соединения [5].

Широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил метод повторного плавления отходов ПА, которое проводят в основном в вертикальных аппаратах в течение 2–3 ч и в экструзионных установках. При длительном термическом воздействии удельная вязкость раствора ПА-6 в серной кислоте снижается на 0,4 ... 0,7%, а содержание низкомолекулярных соединений возрастает с 1,5 до 5 ... 6%. Плавление в среде перегретого пара, увлажнение и плавление в вакууме улучшают свойства регенерированного полимера, однако не решают проблемы получения достаточно высокомолекулярных продуктов.

В процессе переработки экструзией ПА окисляется значительно меньше, чем при длительном плавлении, что способствует сохранению высоких физико-механических показателей материала. Повышение влагосодержания исходного сырья (для снижения степени окисления) приводит к некоторой деградации ПА.

Получение порошков из отходов ПА путём переосаждения из растворов представляет собой способ очистки полимеров, получения их в виде, удобном для дальнейшей переработки. Порошки могут

применяться, например, для чистки посуды, как компонент косметических средств и др.

Широко распространённым методом регулирования механических свойств ПА является наполнение их волокнистыми материалами (стекловолокном, асбестовым волокном и т.п.).

Примером высокоэффективного использования отходов ПА является создание на их основе материала АТМ-2, обладающего высокими прочностью, износостойкостью, стабильностью размеров.

Перспективным направлением улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств изделий из вторичного ПКА является физическое модифицирование формованных деталей путём их объёмно-поверхностной обработки. Объёмно-поверхностная обработка образцов из вторичного ПКА, наполненного каолином и пластифицированного сланцевым мягчителем в нагретом глицерине приводит к росту ударной вязкости на 18%, разрушающего напряжения при изгибе на 42,5%, что может быть объяснено формированием более совершенной структуры материала и снятием остаточных напряжений.

1.5.2. Технологические процессы повторной переработки отходов ПА

Основными процессами, используемыми для регенерации вторичного полимерного сырья из отходов ПА, являются:

- регенерация ПА путём экструзии изношенных капроновых сетематериалов и технологических отходов с получением гранулированных продуктов, пригодных для переработки в изделия методом литья под давлением;

- регенерация ПА из изношенных изделий и технологических отходов капрона, содержащих волокнистые примеси (не полиамиды), путём растворения, фильтрации раствора и последующего осаждения ПА в виде порошкообразного продукта.

Технологические процессы переработки изношенных изделий отличаются от переработки технологических отходов наличием стадии предварительной подготовки, включающей разборку сырья, его отмывку, промывку, отжим и сушку вторичного сырья. Предварительно подготовленные изношенные изделия и технологические отходы поступают на измельчение, после чего направляются в экструдер для грануляции.

Вторичное волокнистое полиамидное сырьё, содержащее неполиамидные материалы, обрабатывают в реакторе при комнатной температуре водным раствором соляной кислоты, фильтруют для

удаления неполиамидных включений. Порошкообразный полиамид осаждают водным раствором метанола. Осаждённый продукт измельчают и полученный порошок рассеивают.

В настоящее время в нашей стране технологические отходы, образующиеся в производстве капронового волокна, достаточно эффективно используются для производства нетканых материалов, напольных покрытий и гранулята для литья и экструзии. Основной причиной недостаточного использования вышедших из строя изделий из ПА из компактных источников является отсутствие высокоэффективного оборудования для их первичной обработки и переработки.

Разработка и промышленное внедрение процессов переработки изношенных изделий из капронового волокна (чулочно-носочных, сетеснастных материалов и др.) во вторичные материалы позволят достичь экономии значительного количества исходного сырья и направить его в наиболее эффективные области применения.

1.6. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Переработка лавсановых волокон и изношенных изделий из ПЭТ аналогична вторичной переработке полиамидных отходов, поэтому в данном разделе рассмотрим вторичную переработку ПЭТ-бутылок.

За более чем 10 лет массового потребления в России напитков в упаковке из ПЭТ на полигонах твёрдых бытовых отходов накопилось по некоторым оценкам более 2 млн. т использованной пластиковой тары, являющейся ценным химическим сырьём.

Взрывной рост производства бутылочных преформ, повышение мировых цен на нефть и, соответственно, на первичный ПЭТ повлияли на активное формирование в России в 2000 г. рынка по переработке использованных ПЭТ-бутылок.

Существует несколько методов переработки использованных бутылок. Одной из интересных методик является глубокая химическая переработка вторичного ПЭТ с получением диметилтерефталата в процессе метанолиза или терефталевой кислоты и этиленгликоля в ряде гидролитических процессов. Однако такие способы переработки имеют существенный недостаток — дороговизна процесса деполимеризации. Поэтому в настоящее время чаще применяются довольно известные и распространённые механохимические способы переработки, в процессе которых конечные изделия формируются из расплава полимера. Разработан значительный ассортиментный ряд изделий, получаемых из вторичного бутылочного полиэтилентерефталата. Основным крупнотоннажным производством

является получение лавсановых волокон (в основном штапельных), производство синтепонов и нетканых материалов. Большой сегмент рынка занимает экструзия листов для термоформования на экструдерах с листовальными головками, и, наконец, наиболее перспективным способом переработки повсеместно признано получение гранулята, пригодного для контакта с пищевыми продуктами, т.е. получение материала для повторной отливки преформ.

Бутылочный полупродукт может быть использован в технических целях: в процессе переработки в изделия вторичный ПЭТ можно добавлять в первичный материал; компаундирование – вторичный ПЭТ можно сплавлять с другими пластиками (например, с поликарбонатом, с ВПЭ [88]) и наполнять волокнами для производства деталей технического назначения; получение красителей (суперконцентратов) для производства окрашенных пластиковых изделий.

Также очищенные ПЭТ-хлопья можно непосредственно использовать для изготовления широкого ассортимента товаров: текстильного волокна; набивочных и штапельных волокон – синтепона (утеплитель для зимних курток, спальных мешков и др.); кровельных материалов; плёнок и листов (окрашенных, металлизированных); упаковки (коробки для яиц и фруктов, упаковка для игрушек, спортивных товаров и т.д.); литьевых изделий конструкционного назначения для автомобильной промышленности; деталей осветительных и бытовых приборов и др.

В любом случае исходным сырьём для деполимеризации или переработки в изделия являются не бутылочные отходы, пролежавшие какое-то время на свалке и представляющие собой бесформенные сильно загрязнённые объекты, а чистые хлопья ПЭТ.

Рассмотрим процесс переработки бутылок в чистые хлопья пластика.

По возможности бутылки должны уже собираться в отсортированном виде, не смешиваясь с другими пластиками и загрязняющими объектами. Оптимальным объектом для переработки является спрессованная кипа из бесцветных ПЭТ-бутылок (окрашенные бутылки должны быть отсортированы и переработаны отдельно). Бутылки необходимо хранить в сухом месте. Пластиковые мешки с ПЭТ-бутылками навалом опорожняют в загрузочный бункер. Далее бутылки поступают в бункер-питатель. Питатель кип используется одновременно и как бункер хранения с системой равномерной подачи, и как разбиватель кип. Транспортёр, расположенный на полу бункера, продвигает кипу к трём вращающимся шнекам, разбивающим агломераты на отдельные

бутылки и подающим их на разгрузочный конвейер. Здесь необходимо разделять бутылки из окрашенного и неокрашенного ПЭТ, а также удалять посторонние объекты, такие как резина, стекло, бумага, металл, другие типы пластиков.

В однороторной дробилке, оборудованной гидравлическим толкателем, ПЭТ-бутылки измельчаются, образуя крупные фракции размером до 40 мм.

Измельчённый материал проходит через воздушный вертикальный классификатор. Тяжёлые частицы (ПЭТ) падают против воздушного потока на экран вибросепаратора. Лёгкие частицы (этикетки, плёнка, пыль и т.д.) уносятся вверх потоком воздуха и собираются в специальном пылесборнике под циклоном. На виброскрane сепаратора частицы разделяются на две фракции: крупные частицы ПЭТ "перетекают" через экран, а мелкие частицы (в основном тяжёлые фракции загрязнений) проходят вовнутрь экрана и собираются в ёмкости под сепаратором.

Флотационный танк используется для сепарации материалов с разными относительными плотностями. Частицы ПЭТ опускаются на наклонное дно, и шнек непрерывно выгружает ПЭТ на водоотделительный экран.

Экран служит одновременно как для отделения воды, нагнетаемой вместе с ПЭТ из флотатора, так и для отделения тонких фракций загрязнений.

Предварительно раздроблённый материал эффективно отмывается в наклонном двухступенчатом вращающемся барабане с перфорированными стенками.

Сушка хлопьев происходит во вращающемся барабане, изготовленном из перфорированного листа. Материал перевёртывается в потоках горячего воздуха. Воздух нагревается электрическими нагревателями.

Далее хлопья попадают во вторую дробилку. На этой стадии крупные частицы ПЭТ измельчаются в хлопья, размер которых составляет приблизительно 10 мм. Необходимо отметить, что идея переработки состоит в том, что материал не измельчается в хлопья товарного продукта на первой стадии измельчения. Такое ведение процесса позволяет избежать потерь материала в системе, достичь оптимального отделения этикеток, улучшить моющий эффект и уменьшить износ ножей во второй дробилке, так как стекло, песок и прочие абразивные материалы удаляются до стадии вторичного измельчения.

Конечный процесс аналогичен процессу первичной воздушной классификации. Остатки этикеток и пыль ПЭТ удаляются с

воздушным потоком. Конечный продукт – чистые ПЭТ-хлопья засыпаются в бочки.

Таким образом можно решить серьёзный вопрос утилизации вторичной пластиковой тары с получением продукта.

Перспективным способом вторичной переработки ПЭТ является производство бутылок из бутылок.

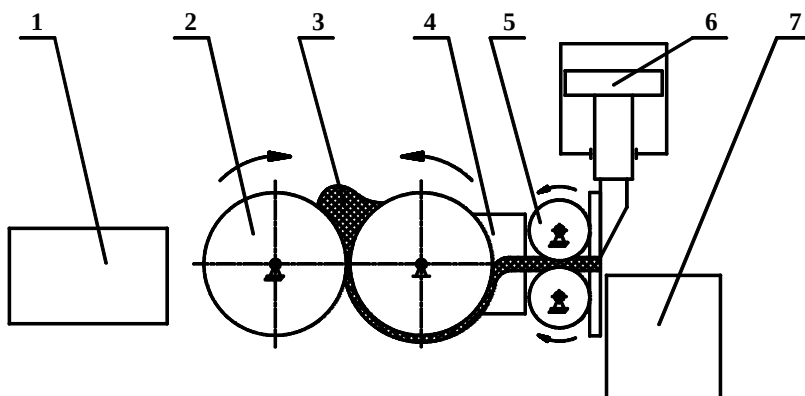
Главными стадиями классического процесса рецайклинга для реализации схемы "бутылка к бутылке" являются: сбор и сортировка вторичного сырья; пакетирование вторичного сырья; измельчение и промывка; выделение дроблёнки; экструзия с получением гранул; обработка гранул в шнековом аппарате с целью увеличения вязкости продукта и обеспечения стерилизации продукта для возможности прямого контакта с пищевыми продуктами. Но для реализации этого процесса необходимы серьёзные капитальные вложения, так как невозможно проведение данного процесса на стандартном оборудовании.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО НЕПРЕРЫВНОЙ СХЕМЕ НА ВАЛЬЦАХ

2.1.1. Описание технологии и оборудования переработки отходов полимерных материалов по непрерывной схеме на вальцах

Разработанный технологический процесс (рис. 2.1) вторичной переработки отходов полимерных материалов по непрерывной технологии осуществляется следующим образом: отходы с содержанием посторонних примесей не более 5% поступают на узел сортировки отходов 1, в процессе которой из них удаляют случайные инородные включения и выбраковывают сильно загрязнённые куски. Отходы полимеров 3 непрерывно загружаются через загрузочный бункер, с левой стороны вальцов, на поверхности валков 2. На вальцах происходит плавление отходов, удаление летучих компонентов, пластикация, возможно модифицирование различными добавками и окрашивание расплава. Для гранулирования вальцуемого материала расплав полимера продавливается через отборочно-гранулирующее устройство 4 с образованием прутков (стренгов) заданного поперечного сечения. Полученные



**Рис. 2.1. Схема технологического процесса
вторичной переработки отходов полимерных материалов:**
1 – узел сортировки отходов; 2 – вальцы; 3 – отходы полимеров;
4 – отборочно-гранулирующее устройство; 5 – тянущее устройство;
6 – нож; 7 – ёмкость для гранул

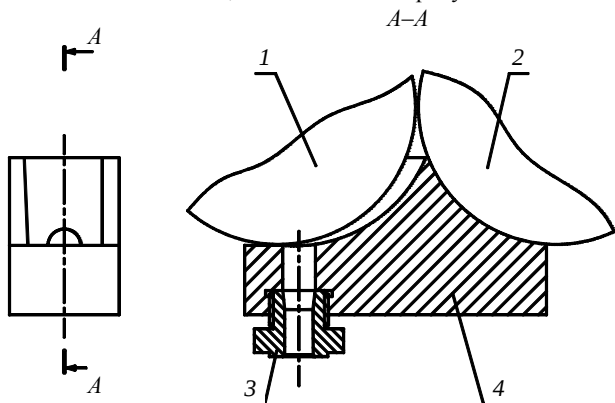


Рис. 2.2. Нижнее отборочно-гранулирующее устройство:
1 – передний валок; 2 – задний валок; 3 – фильера; 4 – башмак

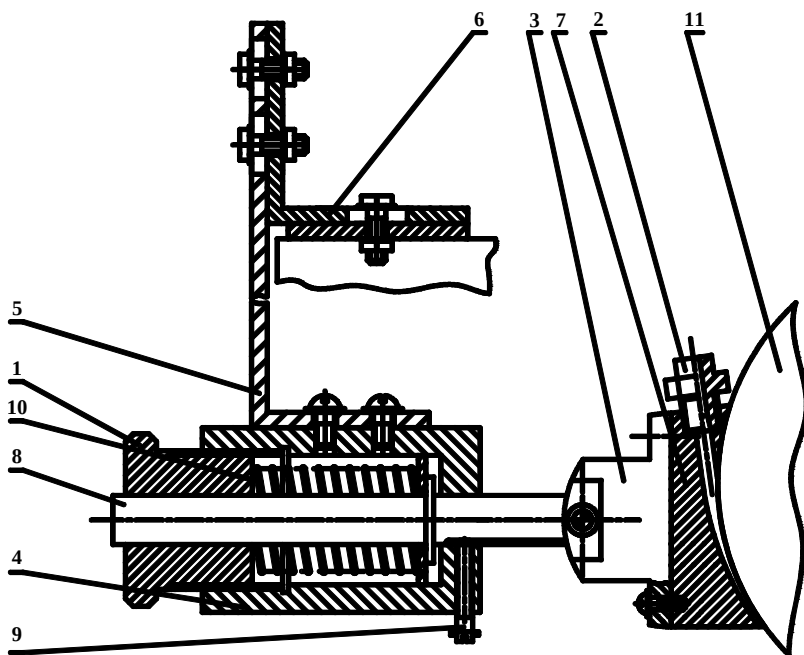


Рис. 2.3. Боковое отборочно-гранулирующее устройство:

1 – крышка; 2 – фильера сменная; 3 – приставка; 4 – стакан; 5, 6 – уголок;
7 – башмак; 8 – шток; 9 – винт; 10 – пружина; 11 – передний валок

стренги сохраняют свой размер за счёт установки тянущего устройства 5, далее они режутся ножом 6, после чего полученные гранулы собираются в ёмкости 7. По данной технологии могут перерабатываться не только технологические отходы производства термопластов, но и плёночные отходы производственного и общественного потребления.

Для обеспечения непрерывной переработки отходов вальцы снабжены загрузочным бункером и отборочно-гранулирующим устройством 4. Отборочно-гранулирующее устройство выполнено двух различных видов.

Нижнее отборочно-гранулирующее устройство показано на рис. 2.2.

Расплав полимера из зазора между вальками поступает в канал плоскощелевого типа между передним валком и башмаком отборочно-гранулирующего устройства, далее расплав продавливается через канал башмака круглого типа, и окончательное оформление заданного поперечного сечения стренга осуществляется в сменной фильере. Фильеры выполнены следующих диаметров: 4 мм, 5 мм, 6 мм.

Боковое отборочно-гранулирующее устройство показано на рис. 2.3.

Крышка, шток и демпфирующая пружина обеспечивают необходимое давление прижима башмака к поверхности валка.

2.1.2. Расчёт перепада давления в отборочно-гранулирующем устройстве

Для того чтобы обеспечить заданную производительность, необходимо определить, при каких геометрических параметрах каналов отборочно-гранулирующего устройства выполняется следующее выражение:

$$\Delta P_{\text{щ}} \geq \Delta P_{\text{вх.к}} + \Delta P_{\text{к}} + \Delta P_{\text{вх.ф}} + \Delta P_{\text{ф}}, \quad (2.1)$$

где $\Delta P_{\text{щ}}$ – перепад давления в канале плоскощелевого типа; $\Delta P_{\text{вх.к}}$ – перепад давления на входе в канал круглой формы; $\Delta P_{\text{к}}$ – перепад давления в канале круглой формы; $\Delta P_{\text{вх.ф}}$ – перепад давления на входе в канал фильеры; $\Delta P_{\text{ф}}$ – перепад давления в канале фильеры.

2.1.3. Определение перепада давления в канале плоскощелевого типа

Расчёт ведём как для шнека экструдера. Считаем, что плоскощелевой канал отборочно-гранулирующего устройства есть не что иное, как развёртка поверхности впадин нарезки червяка. Объём жидкости, протекающей в единицу времени через участок шириной b сечения потока, определяется интегрированием произведения скорости на площадь экспериментального участка F высотой dy .

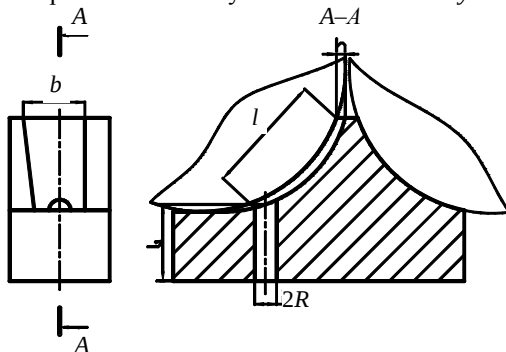


Рис. 2.4. К расчёту перепада давления в канале плоскощелевого типа

$$Q = \int_{-1}^1 \frac{bm\tau_{np}^n h^2}{n+1} F dy, \quad (2.2)$$

где n и m – реологические константы; τ_{np} – предельное напряжение сдвига; h – высота канала.

$$F = \int_{-1}^1 (1+X)^{n+1} - (1-X)^{n+1} dy. \quad (2.3)$$

После интегрирования

$$F = \frac{(1+X)^{n+2} - (X-1)^{n+2}}{n+2} - 2(1-X)^{n+1}. \quad (2.4)$$

Скорость стенки канала (переднего валка) определяется по формуле:

$$u = \frac{m\tau_{np}^n h}{n+1} \Phi, \quad (2.5)$$

$$\text{где} \quad \Phi = (1+X)^{n+1} - (1-X)^{n+1}. \quad (2.6)$$

Введём обозначения:

$$q = \frac{u}{m\tau_{np}^n h} = \frac{\Phi}{n+1} = \frac{(1+X)^{n+1} - (1-X)^{n+1}}{n+1}; \quad (2.7)$$

$$u_1 = \frac{Q}{bm\tau_{np}^n h^2} = \frac{(1+X)^{n+2} - (X-1)^{n+2} - 2(n+2)(1-X)^{n+1}}{(n+1)(n+2)}; \quad (2.8)$$

$$\bar{u} = \frac{u_1}{q} = \frac{Q}{bhu} = \frac{(1+X)^{n+2} - (X-1)^{n+2} - 2(n+2)(1-X)^{n+1}}{(n+2)((1+X)^{n+1} - (1-X)^{n+1})}. \quad (2.9)$$

Перепад давления в канале плоскощелевого типа определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{щ}} = \frac{\tau_{np} l}{h}, \quad (2.10)$$

где l – длина канала.

Для определения τ_{np} необходимо знать X . Задаваясь значением X и подставляя его в формулу (2.9), получим $\bar{u}$. С другой стороны, при

заданной производительности Q значение $\bar{u}$ является постоянной величиной и определяется по формуле:

$$\bar{u} = \frac{Q}{bhu}, \quad (2.11)$$

где u – скорость вращения переднего вала.

Построив графическую зависимость $\bar{u} = f(X)$, найдём X , при котором значение $\bar{u}$ как функции от X будет равняться значению $\bar{u}$, найденному по формуле (2.11).

Найденное значение X подставляем в выражение (2.6) и находим q .

Из уравнения (2.6) получим формулу для определения $\tau_{\text{пр}}$:

$$\tau_{\text{пр}}^n = \left[\frac{u}{mqh} \right]^{1/n}. \quad (2.12)$$

Подставляя значение $\tau_{\text{пр}}$ в выражение (2.10), находим перепад давления в канале плоскощелевого типа.

Определение перепада давления на входе в канал круглой формы

Перепад давления на входе в канал круглой формы определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{вх.к}} = \left[\frac{Q(n+3)}{\pi R^3 m} \right]^{1/n} \frac{K}{n+3}, \quad (2.13)$$

где Q – заданная производительность; n и m – реологические константы; R – радиус канала круглой формы; K – постоянная величина.

Определение перепада давления в канале круглой формы

Перепад давления в канале круглой формы определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{к}} = \left[\frac{Q(n+3)}{\pi R^{(n+3)} m} \right]^{1/n} 2l_1, \quad (2.14)$$

где l_1 – длина канала круглой формы.

Определение перепада давления на входе в канал фильеры

Поскольку канал фильеры имеет круглую форму, то перепад давления на входе в канал фильеры определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{вх.ф}} = \left[\frac{Q(n+3)}{\pi R_1^3 m} \right]^{1/n} \frac{K}{n+3}, \quad (2.15)$$

где Q – заданная производительность; n и m – реологические константы; R_1 – радиус канала фильеры; K – постоянная величина.

Определение перепада давления в канале фильеры

Перепад давления в канале фильеры определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{ф}} = \left[\frac{Q(n+3)}{\pi R_1^{(n+3)} m} \right]^{1/n} 2l_2, \quad (2.16)$$

где l_2 – длина канала фильеры.

2.1.4. Выбор оборудования для использования в мобильных мини-заводах по вторичной переработке полимерной тары и упаковки

Традиционное оборудование при рециклинге отходов – это шнековые и дисково-шнековые машины, агломераторы. При этом отходы подвергаются стадиям предварительной подготовки, таким как сбор, классификация, дробление, отмывка, сушка, измельчение. Использование всех этих стадий делает технологию утилизации достаточно энергоёмкой и в конечном итоге приводит к повышению себестоимости получаемого вторматериала. Вместе с тем при использовании агломератора получается материал различный по гранулометрическому составу и насыпной плотности, что негативно сказывается при дальнейшей переработке в материальных цилиндрах перерабатывающих машин.

В качестве специального оборудования предлагается использовать валково-шнековый агрегат, наиболее устойчивый к переработке загрязнённых отходов. Использование данного вида оборудования позволяет исключить дробление, измельчение и сушку материала, что в конечном итоге позволит снизить трудовые и энергозатраты. По сравнению с дисково-червячными экструдерами валковые машины обладают следующими достоинствами: высокая

производительность на единицу капиталовложений и качество конечного продукта, простота осуществления контроля качества изделий, свободный доступ к рабочим органам машины, незначительные затраты времени на изменение толщины получаемых изделий без замены калибрующего устройства, отсутствие застойных зон, что значительно уменьшает деструкцию полимера.

2.1.5. Научно-технический задел в решении задачи создания мобильных мини-заводов

В соответствии с поставленной задачей и целями научного исследования был разработан и исследован стационарный непрерывный технологический процесс вторичной переработки отходов термопластичных материалов на валково-шнековом агрегате (рис. 2.5).

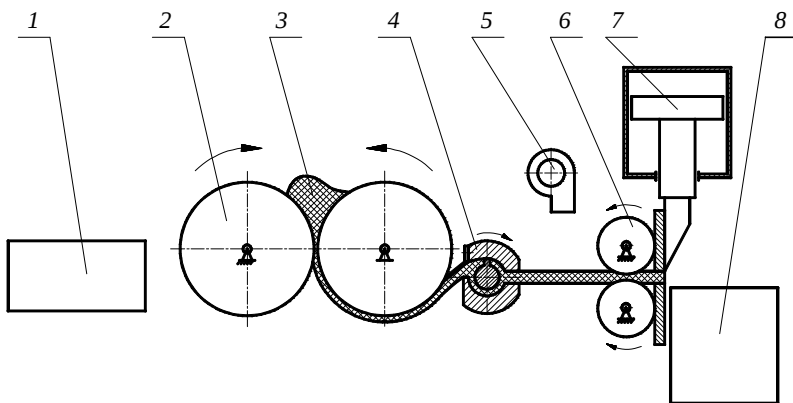


Рис. 2.5. Технологический процесс вторичной переработки отходов термопластов:

- 1 – участок сортировки отходов; 2 – вальцы; 3 – отходы полимеров;
- 4 – отборочно-шнековое устройство; 5 – узел охлаждения;
- 6 – тянущее устройство; 7 – нож; 8 – ёмкость для гранул

Валково-шнековый агрегат включает в себя вальцы 2; отборочно-шнековое устройство 4; узел охлаждения 5; тянущее устройство 6; нож 7; ёмкость для гранул 8.

Технологический процесс осуществляется следующим образом: отходы поступают на участок сортировки 1. Из них удаляют случайные инородные и металлические включения. Далее отходы полимеров непрерывно загружаются через загрузочный бункер с левой стороны поверхности валков вальцов. Под действием сдвиговых

напряжений и сил адгезии отходы термопластов затягиваются в межвалковый зазор и транспортируются вдоль оси валков. В процессе переработки происходит плавление отходов, удаление летучих компонентов, пластикация. Возможно также модифицирование различными добавками и окрашивание расплава. Для гранулирования вальцуемого материала расплав полимера снимается специальным ножом с противоположной стороны поверхности валков и направляется в межвитковое пространство шнека отборочно-шнекового устройства 4. Захватываясь витками шнека, расплав полимера транспортируется к зоне выгрузки, где продавливается через формуемое отверстие с образованием прутков (стренгов) заданного поперечного сечения. Полученные стренги охлаждаются устройством 5, ориентируются за счёт тянущего устройства 6, далее режутся ножом 7. Полученные гранулы собираются в ёмкости 8.

Для осуществления разработанного технологического процесса вторичной переработки отходов полимерных материалов был спроектирован и изготовлен лабораторный вариант валково-экструзионного оборудования на базе вальцов Лб 80/80 200 (рис. 2.6).

Экспериментальная установка (ЭУ) [18] представляет собой горизонтально расположенные полые валки диаметром 80 мм и рабочей длиной 200 мм. Привод валков осуществлялся от электродвигателя постоянного тока АО52/2 1.

Температура поверхности валков поддерживалась в диапазоне температур вязко-текучего состояния полимера. Для поддержания заданного температурного режима валки вальцов были снабжены устройством термостатирования 14.

Для обеспечения непрерывной переработки отходов вальцы были снабжены загрузочным бункером и отборочно-шнековым устройством 12, которое позволяло непрерывно подрезать и снимать расплав полимера с поверхности валков. Наличие отборочно-шнекового устройства позволяло дополнительно гомогенизировать, пластицировать и диспергировать расплав полимера, что улучшало качество целевого продукта.

Привод отборочно-шнекового устройства осуществлялся от электродвигателя переменного тока 8 через муфту 9 и одноступенчатый червячный редуктора 10 на вал шнека.

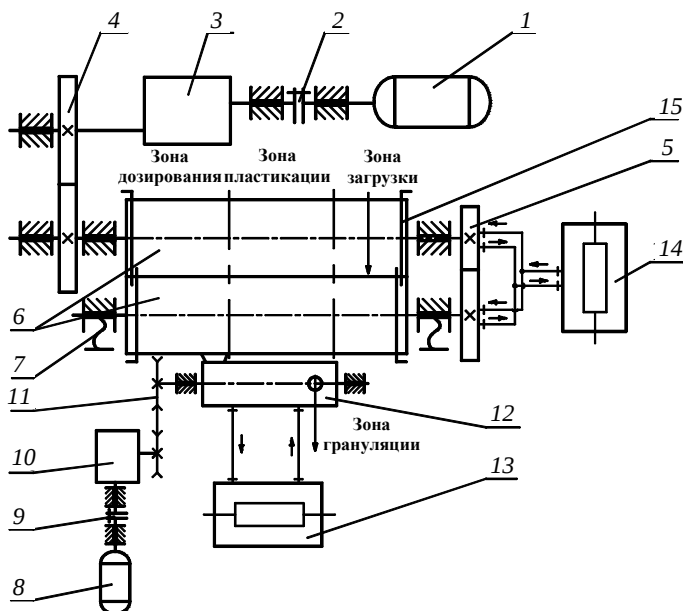


Рис. 2.6. Схема лабораторной установки:

- 1 – электродвигатель; 2, 9 – муфты; 3 – редуктор; 4 – передаточные шестерни;
 5 – фрикционная передача; 6 – валки; 7 – механизм регулировки зазора;
 8 – электродвигатель отборочного устройства; 10 – червячный редуктор;
 11 – ременная передача; 12 – отборочно-шнековое устройство;
 13, 14 – термостаты; 15 – ограничительные стрелы

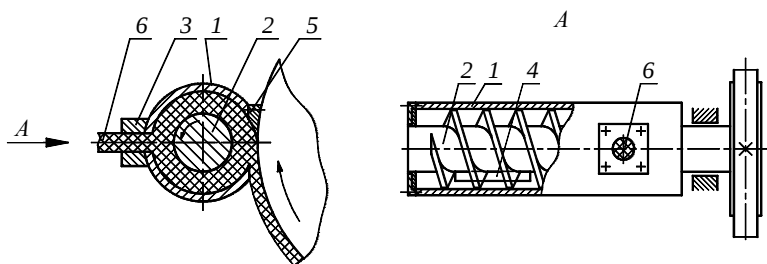


Рис. 2.7. Шнековое отборочное устройство:

- 1 – цилиндр; 2 – шнек; 3 – формообразующее отверстие;
 4 – загрузочное окно; 5 – нож; 6 – расплав полимера

Отборочно-шнековое устройство (рис. 2.7) представляет собой цилиндр 1 с расположенным внутри шнеком 2 на двух подшипниковых опорах.

Шнек выполняет функцию транспортирования массы и создания заданного давления перед формующей головкой 3, где профилируется заданное сечение экструдата 6. Отборочное устройство снабжено съёмными формующими приставками с различным количеством фильер разной конфигурации. На разработанное лабораторное оборудование получен патент на полезную модель [19].

Анализ экспериментальных исследований на разработанной установке (рис. 2.7) показал её работоспособность, однако она имеет некоторые недостатки: низкую производительность при переработке отходов пластмассовой тары и упаковки за счёт нестабильного среза расплава полимера с поверхности вала и направления его в загрузочное отверстие шнекового устройства.

С целью обеспечения стабильной переработки отходов термопластов, высокой производительности и возможного получения длинномерных изделий заданного профиля была произведена модернизация описанной выше установки.

Валково-шнековый агрегат представляет собой валковую машину с диаметром валков $D = 0,08$ м и рабочей длиной $L = 0,2$ м, причём задний валок является неподвижным, в нём имеется загрузочное окно прямоугольного сечения, расположенное в зоне максимального давления на расстоянии $0,085 \dots 0,1$ радиуса вала от плоскости минимального зазора под углом, равным углу подъёма винтовой нарезки шнека. Загрузочное отверстие расположено также с одной стороны вала.

Внутри этого вала расположен шнек, вращение которого обеспечивается от индивидуального привода. Шнек захватывает поступающий через загрузочное окно материал и транспортирует его к формующей головке, на выходе из которой образуется профиль заданного поперечного сечения.

При этом стабильность работы обеспечивается синхронизацией потоков перерабатываемого материала в каналах валкового и шнекового оборудования, а эффективность – за счёт бесконечной фрикции между валками.

На рисунке 2.8 представлена схема валково-шнекового агрегата. Он содержит рабочий валок 1, привод которого осуществляется от мотор-редуктора 8 через муфту 9, обогрев – с помощью электрообогревателя 11, и задний валок 2, который является неподвижным, в нём находится загрузочное отверстие 5, расположенное в зоне максимального давления под углом, равным углу подъёма винтовой нарезки шнека.

Внутри вала установлен шнек 3, привод которого осуществляется от мотор-редуктора 7 через муфту 6. Шнек 3 осуществляет захват материала, транспортировку и создание давления перед формующей головкой 4.

Обогрев валков осуществляется с помощью тенев 11, расположенных по образующей внутри бочки валков.

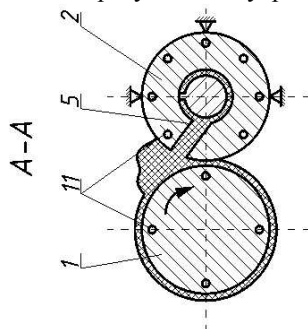
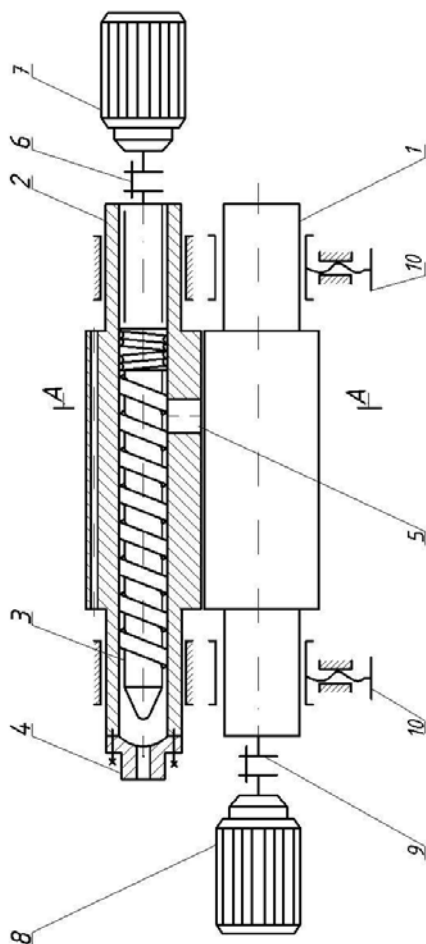


Рис. 2.8. Валково-шнековый агрегат:

1 – передний валок; 2 – задний валок; 3 – шнек; 4 – формирующая головка; 5 – отверстие; 6, 9 – муфты; 7, 8 – мотор-редуктора; 10 –



Величина межвалкового зазора регулируется с помощью устройства 10.

Валково-шнековый агрегат работает следующим образом. Отходы полимерного материала непрерывно загружаются на поверхность валков с одной стороны вальцов, под действием температуры происходит плавление материала, его транспортировка вдоль оси валков по направлению к загрузочному отверстию 5, где за счёт максимального давления расплав продавливается в загрузочное отверстие 5 и, захватываясь витками шнека 3, транспортируется в сторону формирующей головки 4, на выходе из которой получается профиль заданного сечения.

Проведённые экспериментальные исследования по вторичной переработке плёночных отходов полиэтилена низкой плотности показали работоспособность установки с получением прутка заданного сечения с высокой производительностью.

2.2. РЕЦИКЛ МАТЕРИАЛОВ

Предприятия, синтезирующие и перерабатывающие пластики, успешно утилизируют их, измельчают (дробят), переплавляют и пускают снова в рецикл или порциями добавляют в исходные материалы, используют в виде смесей (рис. 2.9) [20].

Для уменьшения налипания на внутренние стенки реакторов в процессе полимеризации, избегания трудоёмкой чистки и уменьшения промышленных отходов рекомендуют обрабатывать стенки реакторов полианилином, который, обладая высокой адгезией к металлу, исключает прилипание полимеров к стенкам аппарата.

При использовании загрязнённых бытовых отходов следует предусматривать централизованный сбор, сортировку, отделение от побочного мусора (стекла, бумаги, пряжи, пищи), промывку, сушку, измельчение – всё то, что отвечает экономическим, экологическим и техническим требованиям. Переработка загрязнённых отходов весьма проблематична, потому что требуются:

1. Идентификация полимерных отходов с помощью [21]:

- ИК-спектроскопии (получение спектров и сравнение их с известными);

- ультразвука, т.е. в основу положено затухание УЗ.

Определяет индекс *HL* по отношению затухания звуковой волны к частоте. УЗ-прибор подключают к компьютеру и устанавливают на технологическую линию утилизации отходов. Например, индекс *HL* ПЭНП $2,003 \cdot 10^6$ с отклонением 1,0%, а *HL* ПА-66 – $0,465 \cdot 10^6$ с отклонением $\pm 1,5\%$;

- рентгеновских лучей;

- лазернопиролизной спектроскопии.

В будущем предполагается кодирование полимеров (указание номера кода на донышках изделий или других местах).

Рекомендуют следующую нумерацию: ПЭТ-1; ПЭВП-2; ПВХ-3; ПЭНП-4; ПП – 5; ПС-6; все остальные – 7.

2. Устранение неприятного запаха рецикловых полимерных материалов. Запах проявляется от молочных бидонов, бутылок из-под масел и т.д. и обусловлен образующимися альдегидами: ацетальдегидом, пропаналем, бутаналем и др. Для его устранения в рециклат

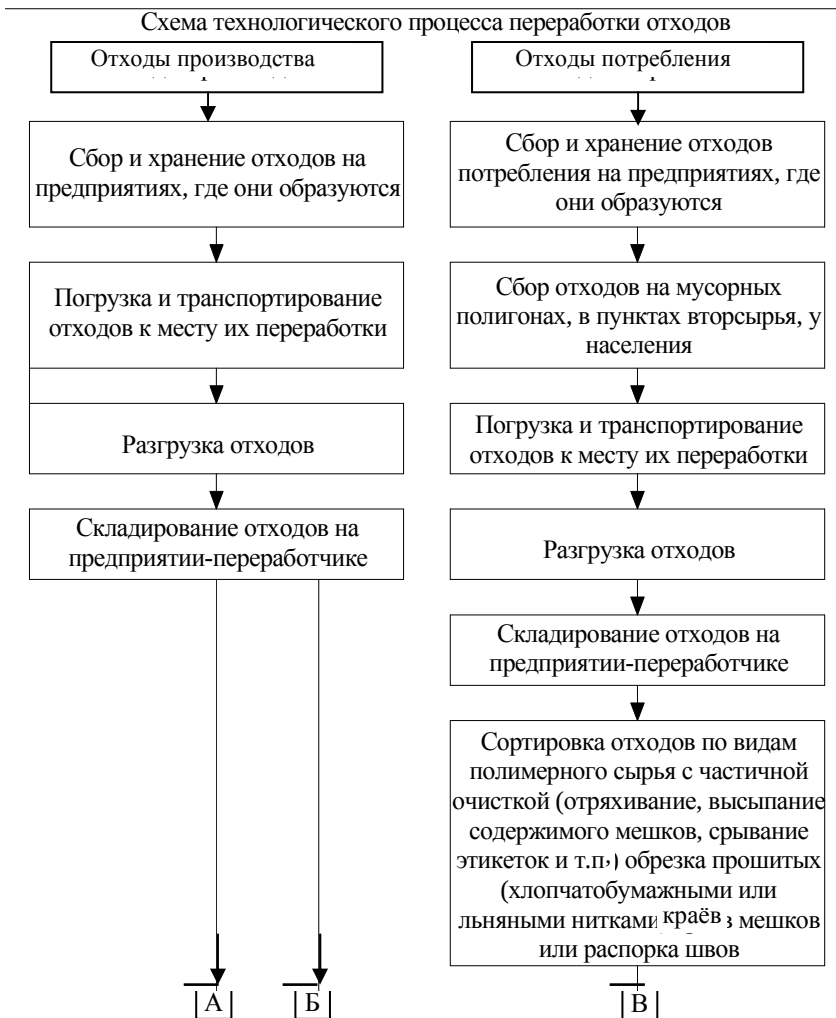


Рис. 2.9. Схема технологического процесса переработки отходов



Рис. 2.9. Окончание

необходимо вводить немигрирующий на поверхность изделий полиалкиленимин. При экструдировании такая смесь приобретает стабильность и уже не имеет запаха [21].

В нашей стране разработаны технологические приёмы переработки отдельных полимеров в отдельные изделия различного назначения. Например, отходов ПЭ-плёнки в трубы для сельского хозяйства или во вторичную ПЭ-плёнку [20] (рис. 2.10). Вышедшая из употребления ПЭ-плёнка с содержанием посторонних примесей не более 5% со склада сырья поступает на сортировку 1, в процессе которой из неё удаляют случайные инородные включения и

выбраковывают сильно загрязнённые куски. Полотнища и куски плёнки, прошедшие

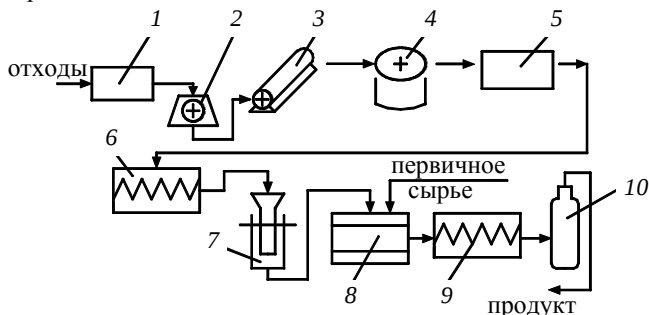


Рис. 2.10. Схема производства вторичной ПЭ-тары

сортировку, измельчают в ножевых дробилках 2 мокрого или сухого измельчения до получения рыхлой массы с размерами частиц 2 ... 9 мм, подаваемых затем на отмывку в моечную машину 3. Отмывку ведут в несколько приёмов специальными моющими смесями. Отжатую в центрифуге 4 массу с влажностью 10 ... 15% подают на окончательное обезвоживание в сушильную установку 5 до остаточного содержания влаги 0,2%.

В экструдере 6 ПЭ уплотняется, плавится и формируется в виде жгутов, подаваемых после охлаждения в ванне в гранулятор 7. Гранулы вторичного ПЭ в смесителе 8 смешиваются с первичным сырьём в соотношении 6 : 4. При этом в смесь могут быть внесены красители, стабилизаторы. Полученную смесь перерабатывают методом экструзии 9 в плёночном агрегате 10 с получением готовой продукции – вторичной ПЭ-плёнки.

Технология традиционного материального рецикла не обеспечивает получение рециклатов, сравнимых по качеству с первичными полимерами в основном из-за того, что не может удалить все загрязнения и примеси, особенно внутренние. Необходимо отделение полимеров друг от друга. Например, ГГОХ от ПЭТ, так как они несовместимы даже, если в массе присутствует 1 бутылка из ПВХ на 2000 бутылок ПЭТФ. К тому же при переработке ПВХ выделяется хлор.

3. Перестабильзация рецикловых полимеров для получения изделий высокого качества. Для этих целей в рециклат предлагается вводить термо- и светостабилизаторы, так как без них новые изделия стареют и разлагаются значительно быстрее.

Изделия для внутреннего использования стабилизируют термостабилизаторами. Стабилизация ПП позволяет выдерживать температуру 150°C до хрупкого состояния в течение 22 дней, в то время как нестабилизированный сохраняется 16 дней [1].

Отходы ПВХ из оконных прокладок после 15 – 25 лет эксплуатации после стабилизации имеют индекс пожелтения в 2 – 3 раза меньший, чем у нестабилизированного полимера.

Для наружного использования (внешнего) осуществляется светостабилизация или фотостабилизация. От этого после 5000 ч в камере искусственной погоды ударная вязкость снижается с 750 до 300 кДж/м².

2.3. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛАСТИКИ В ИНДУСТРИИ УПАКОВКИ

Сохранение экологии выходит на первый план и у производителей упаковочных материалов. Основная задача учёных сегодня – изобрести полимер, который сможет сам себя утилизировать.

Термин "биоразлагаемый полимер" стал неотъемлемой частью "зелёного словаря". Если ранее усилия исследователей были направлены на создание материалов, стойких к воздействию факторов окружающей среды, то сегодня возник новый подход к разработке полимерных материалов. Его цель – получить полимеры, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем.

В свете растущих требований, предъявляемых к охране окружающей среды, наиболее рациональными методами утилизации и уничтожения отходов пластмасс признаны методы, основанные на разложении пластмасс после определённого срока их службы под воздействием солнечных лучей и ассимиляции продуктов распада микроорганизмами (бактериями, грибами) в атмосфере, почве и воде. Способность пластмасс разлагаться под действием света, тепла и влаги достигается введением на стадиях синтеза или переработки соответствующих фоточувствительных добавок. Изделия, изготовленные из таких пластмасс, например упаковочные материалы, после окончания заданного срока эксплуатации на свету, могут разлагаться даже в темноте, при погружении в почву, где уничтожаются окончательно микроорганизмами.

За рубежом фотодеструктурируемые полимеры находят всё большее применение в сельском хозяйстве при мульчировании растений на открытом грунте, а также изготовлении одноразовой посуды и упаковки.

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, разветвлённость макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура.

Природные и синтетические полимеры, содержащие связи, которые легко подвергаются гидролизу, обладают высокой способностью к биодеструкции. Присутствие заместителей в полимерной цепи часто способствует повышению биодеструкции. Последняя зависит также от степени замещения цепи и длины её участков между функциональными группами, гибкости макромолекул.

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой устойчивы к действию микроорганизмов. Биодеструкцию большинства технических полимеров, как правило, инициируют процессами небиологического характера (термическое и фотоокисление, термолиз, механическая деградация и т.п.). Упомянутые деградационные процессы приводят к снижению молекулярной массы полимера. При этом возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, имеющие на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы.

Не менее значимым фактором, оказывающим влияние на биодеградацию, является надмолекулярная структура синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие ферментов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части цепи. Аморфная часть полимера всегда менее устойчива к биодеструкции, чем кристаллическая.

Известны различные технологические подходы к созданию биоразлагаемых полимеров. Среди них следует выделить следующие направления.

1. Селекция специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимеров.

Данное направление увенчалось успехом только в отношении поливинилового спирта. Японские учёные выделили из почвы бактерии *Pseudomonas* SP, которые вырабатывают фермент, расщепляющий поливиниловый спирт. После разложения макроцепи её фрагменты полностью усваиваются бактериями. Бактерии *Pseudomonas* добавляют к активному илу на водоочистных сооружениях для более полной очистки сточных вод от этого полимера.

2. Синтез биоразлагаемых полимеров методами биотехнологии.

Получен микробный полиоксибутират, который по своим пластическим свойствам близок к классическим полимерам – полиэтилену и полипропилену. Полиоксибутират и изделия из него легко поддаются разложению под действием микроорганизмов, а также ферментов плазмы животных тканей. Этот полимер применяют не только в качестве упаковочного материала, отходы которого разрушаются естественной почвенной микрофлорой до мономеров, но и используют в хирургии и фармакологии.

Английская фирма ICI создала новые полимерные материалы, получаемые с помощью бактерий на натуральных субстратах: сахаре, этаноле, смеси газов (CO_2 и H_2). Синтезируемый бактериями полимер – поли-3-гидроксибутират – относится к термопластам и по своим физическим свойствам аналогичен полипропилену. Однако он не устойчив к действию растворителей и имеет низкую теплостойкость. В поли-3-гидроксибутират вводят другой продукт бактериального синтеза – поли-3-гидроксивалериановую кислоту и получают полимерную композицию Biopol™, которая полностью разрушается микроорганизмами в течение нескольких недель.

3. Синтез биоразлагаемых полимерных материалов, имеющих химическую структуру, сходную со структурой природных полимеров.

Примером такого синтеза является поддающийся биодеструкции сложный полиэфир алифатического ряда, имеющий химическую структуру, аналогичную структуре полиокси-ацетобутирата целлюлозы. Синтетически получены полимеры – аналог лигнина (метоксиоксистирол); биодеструктируемый полиамид; разрушающийся микроорганизмами сложный полиэфир, в состав которого входят молочная и фенилмолочная кислоты.

4. Разработка материалов, производимых с использованием возобновляющихся биологических ресурсов.

В связи с тем, что традиционные источники сырья для синтеза полимеров ограничены, данное направление, по оценкам специалистов, является наиболее перспективным и экономически выгодным. Кроме того, бытует мнение, что применение таких

материалов уменьшит "парниковый эффект", так как выращиваемое для их производства растительное сырьё поглощает углекислый газ.

За последние годы широкое распространение получили исследования в области производства биоразлагаемой упаковки на основе природных полимеров.

В упаковочной отрасли широко распространены плёнки на основе целлюлозы, хитина и хитозана, желатина, полипептидов и др. В настоящее время повысился интерес к крахмалу как к одному из наиболее дешёвых видов сырья для организации промышленного производства биопластиков.

Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для его промышленного производства являются картофель, пшеница, кукуруза, рис. В растениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 2 до 100 мкм. Структура таких надмолекулярных образований сложна и оказывает существенное влияние на физические и технологические свойства крахмала. В чистом виде крахмал не является плёнообразующим веществом, поэтому его переработка на стандартном технологическом оборудовании (экструдерах, литьевых машинах и др.) возможна только совместно с пластификаторами.

Поскольку крахмал является типичным гидрофильным полимером, он может содержать до 30 ... 40% связанной влаги. Данное свойство позволяет использовать воду как один из наиболее доступных пластификаторов крахмала. Такого рода пластификация проводится при одновременном воздействии температуры и механических напряжений. В результате происходят значительные изменения физических и механических свойств крахмала. Причина таких изменений заключается в необратимом разрушении крахмальных гранул, причём механическое воздействие является основным фактором необратимости процесса.

Пластифицирующее действие на крахмал оказывают также глицерин и олигомерные полигликоли. Обычно их используют в сочетании с водой.

Из крахмала, пластифицированного водой или другими гидроксилсодержащими веществами, методами компрессионного прессования и экструзии формируют термопластичные материалы одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их подверженность действию воды. Поэтому большое число исследований последних лет посвящено смесям крахмала с другими природными полимерами, такими, как пектины, целлюлоза или с продуктами их химической модификации.

Экструзией смесей кукурузного крахмала и микрокристаллической целлюлозы и метилцеллюлозы с добавками пластификаторов (полиолов) или без них получены съедобные плёнки, предназначенные для защиты пищевых продуктов от потери массы (за счёт снижения скорости испарения влаги) и порчи. Плёнки обладают высокой сорбционной способностью (в том числе к радионуклидам, ионам тяжёлых металлов и иным вредным соединениям), что предопределяет их положительное физиологическое воздействие на организм. Способность съедобных плёнок удерживать (иммобилизировать) различные соединения позволяет обогащать продукты питания полезными веществами (минеральными солями, витаминами, комплексами микроэлементов и т.п.), компенсируя дефицит таких необходимых человеку компонентов пищи. Возможно введение в съедобную плёнку специальных добавок (ароматизаторов, красителей) для регулирования вкусоароматических свойств упакованного пищевого продукта. Методом инъекционного формования получены пластифицированные триацетилглицерином термопластичные плёнки из смеси картофельного или кукурузного крахмалов с диацетом целлюлозы (ДАЦ). По своим механическим свойствам они близки к плёнкам из полистирола, но способны к биодegradации. Процесс биоразложения композиционных плёнок начинается с крахмала и пластификатора; после чего происходит непосредственная деструкция ДАЦ. Плёнки неустойчивы в морской воде, но могут применяться как биоразлагаемые нетоксичные пластики для кратковременного использования на воздухе.

Ещё одним методом, позволяющим получить материалы на основе крахмала, является его химическая модификация, заключающаяся в проведении полимераналогичных превращений (чаще всего путём этерификации гидроксильных групп) или во введении в макромолекулу полисахарида фрагментов иной химической природы (получение привитых сополимеров).

Значительно меньшей гигроскопичностью, чем нативный крахмал, обладают его ацетилированные продукты. Однако ацетаты крахмала менее способны к биоразложению, так как этерификация препятствует воздействию энзимов на крахмал.

Из высокозамещённого ацетата кукурузного крахмала по экструзионной технологии получены вспененные упаковочные материалы, по пластичности и прочности при сжатии превосходящие вспененные полистиролы. В качестве перспективных композиций предлагаются смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером – поли-3-гадроксибутиратом.

На мировом рынке упаковки группа биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров представлена материалами Novon™, Biopac™, Bioceta™, Bioflex™ (табл. 2.1).

Создание композиций, содержащих кроме высокомолекулярной основы органические наполнители (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), являющиеся питательной средой для микроорганизмов.

Наиболее дешёвым методом получения композиций "полимер–наполнитель" является прямое смешивание компонентов. В таком случае наполнитель присутствует в пластике в виде конгломератов размером 10 ... 100 мкм. Величина макрочастиц определяется энергией межфазного взаимодействия и сдвиговым напряжением в процессе экструзии. Полученный из такой смеси материал является частично биоразлагаемым, так как матрица синтетического полимера в лучшем случае распадается на кусочки.

2.1. Характеристика биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состав	Общая характеристика свойств и область применения
Novon™	Warner- Lambert С° (США)	На основе крахмала, пластифицированного водой; часто содержит модифицированные производные полисахаридов	По механическим свойствам занимает промежуточное положение между ПС и ПЭ. Плотность – 1,45 г/см ³ ; температура размягчения – 60°С. Перерабатывается в изделия экструзией с раздувом, литьём под давлением, штамповкой и поливом. Полностью биодеградирует в присутствии влаги как по аэробному, так и анаэробному механизмам. Ассортимент выпускаемой продукции – одноразовая посуда, коробки для яиц, косметические принадлежности, обёрточные плёнки для текстильных изделий и одежды, фармацевтические капсулы, подгузники для детей, гигиенические тампоны и др., а также амортизирующий материал в виде вспененных частиц размером 3 ... 10 см для упаковки хрупких изделий
Biopac™	Biologische Verpackungssysteme (Германия)	На основе пластифицированного промышленного крахмала (87 ... 94%)	Формуется при температуре 180°С. Применяется для упаковки хлебобулочных изделий, выпечки, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов

Продолжение табл. 2.1

Торговая марка	Фирма-изготовитель (страна)	Состав	Общая характеристика свойств и область применения
Bioceta™	Tubize Plastics (Франция)	На основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и другими добавками	Плотность – 1,27 г/см ³ ; твёрдость по Роквеллу – 66; твёрдость по Шору – 30; индекс распада – 4 ... 12 г/10 мин; теплостойкость под нагрузкой 0,45 МПа при 70°C; теплостойкость под нагрузкой 1,82 МПа при 55°C; предел прочности при растяжении – 40 МПа; удлинение при разрыве – 20%; модуль упругости при растяжении – 1400 МПа; предел прочности при изгибе – 40 МПа; модуль упругости при изгибе – 1000 МПа; ударная вязкость на образцах с надрезом – 10 кДж/м. Разлагается на 50% в течение 6 – 12 мес. В виде плёнки применяется для упаковки батареек к бытовым электроприборам, радиоприёмникам и фонарям и др.
Bioflex™	Biotes GmbH (Германия)	На основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров)	Плёночный материал, разлагающийся в компосте при температуре 30°C за 56 дней с образованием продуктов, благоприятных для роста растений

При смешивании наполнителя с синтетическим полимером на микроуровне (размер частиц менее 10 мкм) компоненты смеси образуют взаимопроникающую сетчатую структуру, которая обеспечивает наполненному полимеру эффект дополнительной деструкции. Как известно, наполнитель может скапливаться в менее упорядоченных областях полимера. Кроме того, плотность упаковки макромолекул в граничных слоях системы "полимер–наполнитель" приблизительно вдвое меньше, чем в остальном объёме неупорядоченной фазы полимера. Поэтому при уничтожении наполнителя бактериями облегчается доступ микроорганизмов к менее стойкой по отношению к биодеструкции части полимера.

Биоразлагаемые материалы с активным растительным наполнителем впервые появились на упаковочном рынке США, Италии и Германии в 70 – 80-е гг. XX в. Это были композиции крахмала с различными синтетическими полимерами. По сравнению с термопластами на основе пластифицированного крахмала они удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера (крахмала).

Чаще всего крахмалом модифицировали полиэтилен – пластик, наиболее востребованный не только в индустрии упаковки, но имеющий широкий диапазон применения в пищевой и лёгкой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, строительстве и других отраслях. Для получения термопластичных смесей "полимер–крахмал" полисахарид обычно пластифицировали глицерином и водой. Смешивание компонентов осуществлялось в экструдере при температуре 150°C, обеспечивающей хорошую желатинизацию полисахарида и образование двухфазной смеси. Биоразложение композиционного материала, полученного по такой технологии, начиналось с поверхности плёнки, обогащённой крахмалом. Для интенсификации биодеструкции в состав композиций вводят фотосенсибилизаторы или самоокисляющиеся добавки, вызывающие деструкцию полимерной цепи с образованием участков, достаточно малых для того, чтобы быть усвоенными микроорганизмами.

Среди коммерческих продуктов, изготовленных на основе композиций "полиэтилен–крахмал", следует назвать разработанный фирмой Archer Daniels Midland (США) концентрат Pol yclean™ для производства биоразлагаемых плёнок. Кроме крахмала (40%) в его состав входит окисляющая добавка, действующая как катализатор биодеструкции крахмала не только на свету, но и в темноте.

Деструкция крахмала облегчает доступ микроорганизмов и кислорода к поверхности полимера, т.е. наблюдается синергический эффект.

Фирма St Sawtence Starch (США) предлагает концентрат Ecostarplus (1m), разработанный совместно со швейцарской фирмой Rоххо Group. Он содержит самоокислитель и фотодегрант (органометаллические соли), который синергически взаимодействует с биоразрушающим компонентом – крахмалом. Материал используется в качестве добавки при изготовлении мешков под компост.

Крахмал плохо совместим с неполярным полиэтиленом, поэтому современные исследования по улучшению средства природного и синтетического полимеров проводятся в двух направлениях:

- 1) получение смесей крахмала с сополимерами этилена или другими, более полярными полимерами;
- 2) модифицирование крахмалов с целью повышения их совместимости с полиэтиленом.

Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в таких сополимерах. Изучены также композиции крахмала с сополимером этилена и пропилена – полистиролом.

Экструзией получены смеси крахмалов восковой кукурузы, а также высокоамилозного крахмала марки Nylon с сополимером этилена и винилового спирта (ЭВС, 56% звеньев $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$). Хорошо формуруются композиции крахмала с сополимером этилена, пропилена и малеинового ангидрида, а также с сополимером полистирола и малеинового ангидрида. Они обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биоразложению под действием спор грибов *Penicillium fimiculogum*, причём биодегградация облегчается с повышением содержания крахмала. При малом содержании крахмала его гранулы остаются капсулированными в синтетическом полимере и поэтому труднодоступными для микроорганизмов.

В отношении улучшения средства с неполярными полимерами типа полиэтилена и полипропилена перспективными являются эфиры крахмала и высших жирных кислот. Причём эфирные группы с длинными алкильными радикалами не только увеличивают совместимость крахмала с неполярным синтетическим компонентом, но и действуют как внутренние пластификаторы. Однако скорость биодегградации таких композитов по сравнению со смесями "полиэтилен–немодифицированный крахмал" меньше.

Из смеси полиэтилена высокого давления и крахмала, модифицированного введением в его молекулы холестерина остатков, получены раздувные плёнки. По сравнению с материалами крахмала плёнки более однородны и характеризуются большей

прочностью. Их биodeградация в компосте проходит быстрее, чем плёнок из смеси "полиэтилен–немодифицированный крахмал", очевидно, за счёт разрыхления структуры крахмала крупными холестериновыми фрагментами.

Получение и исследование свойств систем на основе химически модифицированного крахмала пока ещё имеет значительно меньшее значение, чем систем на основе смеси нативного крахмала с другими полимерами.

Наиболее известным и крупнотоннажно выпускаемым синтетическим продуктом, содержащим в качестве активного биоразлагаемого наполнителя крахмал, является материал Mater-BiTM (марки AT 05H, AF 05H, A 105H, AB 05H, AB 06H, AF 10H). Его промышленное производство осуществляет фирма Novamont S.p.A (Италия). Композит получают на основе смеси крахмала с поликапролактоном или этилен-виниловым спиртом (ЭВС). Он высоко экономичен, подвергается вторичной переработке. Разлагается в почве как в аэробных, так и в анаэробных условиях без выделения вредных продуктов и твёрдых остатков за 60 суток. В аэробных условиях при биodeградации под влиянием микроорганизмов соотношение крахмала к поликапролактону сохраняется постоянным (54 : 46); в анаэробных условиях биodeградация идёт преимущественно за счёт крахмала. Данный материал способен также разлагаться в воде и компосте. В водной среде пластификатор быстро вымывается. Основные способы переработки (в зависимости от марки) – экструзия (в том числе с последующим раздуванием заготовки), термоформование, литьё под давлением, штамповка. Ассортимент выпускаемых изделий: пакеты; упаковка для медикаментов; стаканчики; пробки; крышки; флаконы для парфюмерно-косметических товаров, порошкообразных веществ, смазок и др.; плёночные материалы с высокой кислородонепроницаемостью (марка AF 10H).

Таким образом, способность полимерных материалов к биodeструкции обусловлена главным образом их химическим составом, структурой и свойствами макромолекул. Вместе с тем на устойчивость полимеров упаковочного назначения к биологическому разложению большое влияние оказывают некоторые макроструктурные характеристики (величина пористости, равномерность распределения добавок в полимерной массе, особенности обработки поверхности изделий и т.п.), а также технологические параметры изготовления материала и его переработки в упаковку.

Наиболее доступны и находят всё большее практическое применение в индустрии упаковки материалы на основе крахмала или

его смесей с синтетическими полимерами, свойства которых, в том числе и способность к биоразложению, зависят от совместимости компонентов и структуры получаемых систем. Цель новейших разработок в области создания биоразлагаемых пластмасс упаковочного назначения состоит в том, чтобы установить общие закономерности в подборе компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик (прочность, низкую газопроницаемость, экологическую безопасность, хорошую формуемость и др.) со способностью к биоразложению, и научиться регулировать процессы их деструкции для обеспечения быстрой и безопасной деградации упаковки по окончании срока её службы.

Однако, всё не так просто и не настолько оптимистично, как кажется на первый взгляд. Переход к производству и потреблению биоразлагаемых полимерных материалов вовсе не означает окончательное решение вопроса охраны окружающей среды от использованной полимерной упаковки, тары и других вышедших из употребления изделий из полимеров. Существует целый ряд причин, которые явно не оставляют место оптимизму при более критическом рассмотрении вопроса:

- трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды;
- довольно высокая стоимость полимеров, способных разлагаться под воздействием факторов окружающей среды, в том числе под действием микроорганизмов;
- технологические трудности производства биоразлагаемых полимеров;
- безвозвратная потеря ценных сырьевых ресурсов, в том числе пищевых, особенно с учётом наличия голода в отдельных регионах мира, не доказано снижение опасности отрицательного воздействия материалов и продуктов их распада на природу и животный мир.

Поэтому, по мнению ряда специалистов, избавление от отходов полимеров путём создания и применения быстроразлагаемых материалов должно иметь контролируемое применение, а возможно, и ограниченное.

Кроме того в самой индустрии пластмасс, да и за её пределами, всё чаще обсуждается вопрос: "Оправдано ли морально использование сельскохозяйственного сырья для производства пластика, если в мире существует голод?" Иными словами – не забирают ли фирмы-производители у голодающих пшеницу?

В ответ компания приводит парадоксальные цифры. Оказывается, в пищу идёт лишь 1% зерновых, производимых в мире. Около половины всего урожая используется в качестве корма для животных. Ещё 10% идёт на изготовление сахара и сахарозаменителей. "Производить биоразлагаемые материалы не означает в прямом смысле слова брать хлеб с чужого стола, – утверждает Пат Грубер, представитель фирмы. –

Европа, США выращивают огромные количества пшеницы, не предназначенные для пищи. Мы же можем использовать даже стебли кукурузных растений в качестве сырья. Голод – очень сложная комплексная проблема. Скорее, это политический вопрос, нежели технологический. Его решение выходит за рамки усилий по созданию биополимеров". Сфера применения возобновляемых ресурсов гораздо шире, чем индустрия пластмасс. На производство пластиков уходит менее 1% от мировой добычи нефти.

Вне зависимости от того, будут ли в ближайшее время истощены мировые запасы нефти, биodeграданты привлекут к себе ещё больше внимания. Уже сейчас цены на нефть и природный газ и их поставки крайне нестабильны. Один этот фактор побуждает производителей искать альтернативное сырьё для производства полимеров. Сырьё же растительное, природное, легко поддающееся разложению, – лучший выход. А технические характеристики биodeградантов на данный момент не уступают их "нефтяным" аналогам.

Анализ литературных данных показывает, что интенсификация исследований в области создания биоразлагаемых полимеров важна не только для дальнейшего успешного развития рынка биоразлагаемой полимерной упаковки. Это одно из перспективных направлений решения глобальной экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов.

2.4. СЖИГАНИЕ

Сжигать целесообразно только некоторые типы пластмасс, потерявших свои свойства, для получения тепловой энергии. Например, тепловая электростанция в г. Вульвергемтоне (Великобритания) первая в мире работает не на газе и не на мазуте, а на старых автомобильных покрышках. Осуществить этот уникальный проект, позволяющий обеспечить электроэнергией 25 тыс. жилых домов, помогло английское Управление по утилизации неископаемых видов топлива [23].

Сжигание некоторых видов полимеров сопровождается образованием токсичных газов: хлорида водорода, оксидов азота,

аммиака, цианистых соединений и других, что вызывает необходимость мероприятий по защите атмосферного воздуха. Кроме того, экономическая эффективность этого процесса является наименьшей по сравнению с другими процессами утилизации пластмассовых отходов. Тем не менее, сравнительная простота организации сжигания определяет довольно широкое его распространение на практике.

Типичная технологическая схема сжигания отходов с использованием трубчатой печи представлена на рис. 2.11.

Отходы из бункера-накопителя 1 грейферным захватом 2 через воронку 3 и загрузочный бункер 4 попадают во вращающуюся печь 6,

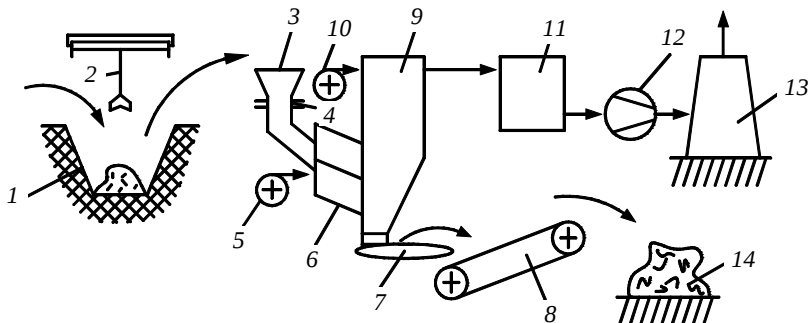


Рис. 2.11. Схема установки термического обезвреживания твёрдых полимерных отходов

пуск в работу которой осуществляется при помощи запального устройства 5. Золошлаковые продукты сжигания из печи поступают в сборник шлака 7, где гасятся и далее эвакуируются транспортёром 8. Печные газы поступают в камеру дожигания 9, где обезвреживаются при температуре выше 800°C в пламени горелки 10. Дымососом 12 их затем через охладительные устройства 11, котел-утилизатор, водоподогреватель и т.п. и выхлопную трубу 13 направляют в атмосферу. Образующуюся золу 14 в количестве 4 ... 6% от массы отходов можно использовать в качестве наполнителя при производстве строительных материалов.

2.5. ЛИНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ПЭТ-БУТЫЛОК ИЗ-ПОД НАПИТКОВ В ЧИСТЫЕ ХЛОПЬЯ ПЭТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 450 ... 650 кг/ч

Питатель пресс-пакетов 1 (рис. 2.12) ёмкостью 20 м^3 вмещает примерно два пресс-пакета полимера. По мере продвижения материала

в питателе три вращающихся шнека разделяют спрессованные бутылки и подают их на конвейер предварительной сортировки 2. Конвейер предварительной сортировки 2 изготовлен из резиновой ленты шириной 760 мм, имеет длину приблизительно 4,5 м и высоту 750 мм. Приводится в движение электродвигателем-вариатором мощностью 0,37 кВт.

Система предварительного измельчения ПЭТ состоит из наклонного конвейера 3, шредера с воздуходувкой 4 и первичной системой отсасывания с пылесборником. Бутылки измельчаются в частицы размером около 2,5 см, воздушный классификатор удаляет этикетки, затем материал подаётся в флотационную ёмкость 5.

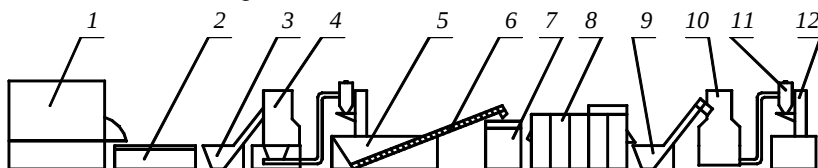


Рис. 2.12. Линия по переработке использованных ПЭТ-бутылок:

- 1 – питатель пресс-пакетов; 2 – конвейер предварительной сортировки;
- 3 – наклонный конвейер; 4 – шредер; 5 – флотационная ёмкость;
- 6 – специальный конвейер; 7 – система сепарации;
- 8 – система отмывки и сушки; 9 – загрузочный конвейер;
- 10 – гранулятор; 11 – наполнительная станция; 12 – циклон

Флотационная ёмкость 5 предназначена для удаления полипропиленовых крышечек и других включений из материалов плотностью ниже 1 г/см^3 . При загрузке материала в ёмкость плавучие частицы перемещаются в одну сторону с помощью крыльчатки. ПЭТ погружается на дно и выгружается из ёмкости с другой стороны с помощью специального конвейера 6.

Система сепарации 7 предназначена для удаления посторонних частиц, образующихся при предварительном измельчении ПЭТ-бутылок. Представляет собой виброэкрэн. Посторонние частицы сепарируются от ПЭТ, который подаётся на систему отмывки и сушки 8.

Система отмывки и сушки 8 представляет собой многоступенчатую систему вращающихся барабанов. Первая ступень предназначена для отмывки, вторая – для промывки, третья – для удаления воды, а четвёртая и пятая – для сушки. Моющее устройство снабжено соплами распылителя для удаления пищевых остатков и прочих загрязнений. По мере продвижения материала через

барабан загрязнения отмываются и удаляются вместе с водой. Система водоснабжения представляет собой замкнутый цикл: использованная вода нагревается и очищается при помощи седиментации и фильтрования.

Во втором барабане материал промывается свежей водой. В третьем барабане из материала удаляется вода, поступающая в дальнейшем в водяной танк отмывки.

Четвертый и пятый барабаны представляют собой ротационные сушилки. Воздух нагревается четырьмя нагревателями мощностью 30 кВт и циркулирует по системе. Температура воздуха контролируется и регулируется на главной контрольной панели. Защитные элементы предотвращают перегрев при сбое в системе управления.

Загрузочный конвейер 9 представляет собой шнек диаметром 200 мм, который подаёт полимер в гранулятор 10. Устройство смонтировано на полу. Низкоскоростной мотор-редуктор мощностью 0,55 кВт обеспечивает необходимый вращающий момент.

Гранулятор 10 перерабатывает материал в товарный продукт заданного размера. Гранулятор снабжён электродвигателем мощностью 22 кВт. Наполнительная станция 11 с вторичным отсасывающим устройством и циклоном 12 служат для удаления пыли. Содержание влаги в конечном продукте менее 2%, производительность линии колеблется в зависимости от насыпной плотности и влажности перерабатываемого материала.

2.6. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Согласно новейшей статистике в Западной Европе ежегодно образуется около 2 млн. т изношенных шин, в России – приблизительно

1 млн. т шин и такое же количество старой резины дают резиновые технические изделия (РТИ). На предприятиях по производству шин и РТИ образуется много отходов, немалая доля которых повторно не используется, например отработанные бутиловые диафрагмы на шинных заводах, этиленпропиленовые отходы и т.п.

Ввиду большого количества старой резины по-прежнему доминирующее положение в утилизации занимает сжигание, в то время как материальная утилизация до сих пор составляет незначительную долю, несмотря на актуальность именно этой утилизации для улучшения экологии и сохранения сырьевых ресурсов. Материальная утилизация не получила широкого использования из-за

больших энергозатрат и высокой стоимости получения тонкодисперсных резиновых порошков и регенератов.

Без экономического регулирования со стороны государства утилизация шин пока остаётся убыточной. В Российской Федерации отсутствует система сбора, депонирования и переработки изношенных шин и РТИ. Не разработаны методы правового и экономического регулирования и стимулирования решения этой проблемы. В большей части изношенные шины скапливаются на территориях автопарков или вывозятся в леса и карьеры. В настоящее время значительные количества ежегодно образующихся изношенных шин являются большой экологической проблемой для всех регионов страны.

Как показывает практика, на региональном уровне эту задачу решить очень трудно. В России должна быть разработана и внедрена Федеральная программа по утилизации шин и РТИ. В программе необходимо заложить правовые и экономические механизмы, обеспечивающие движение изношенных шин от стадии образования до утилизации по схеме, представленной на рис. 2.13.



Рис. 2.13. Схема движения изношенных шин

В качестве экономического механизма работы системы по утилизации шин в нашей стране обсуждаются два принципиальных подхода:

- за утилизацию шин платит непосредственно их владелец – "загрязнитель платит";
- за утилизацию шин платит изготовитель или импортёр шин – "производитель платит".

Принцип "загрязнитель платит" частично реализуется в таких регионах, как Татарстан, Москва, Санкт-Петербург и др. Реально оценивая уровень экологического и экономического нигилизма наших сограждан, успешное использование принципа "загрязнитель платит" можно считать бесперспективным.

Лучшим для нашей страны было бы введение принципа "производитель платит". Этот принцип успешно работает в Скандинавских странах. Например, его использование в Финляндии позволяет утилизировать более 90% шин.

Финансирование утилизации изношенных шин может происходить по схеме, представленной на рис. 2.14.

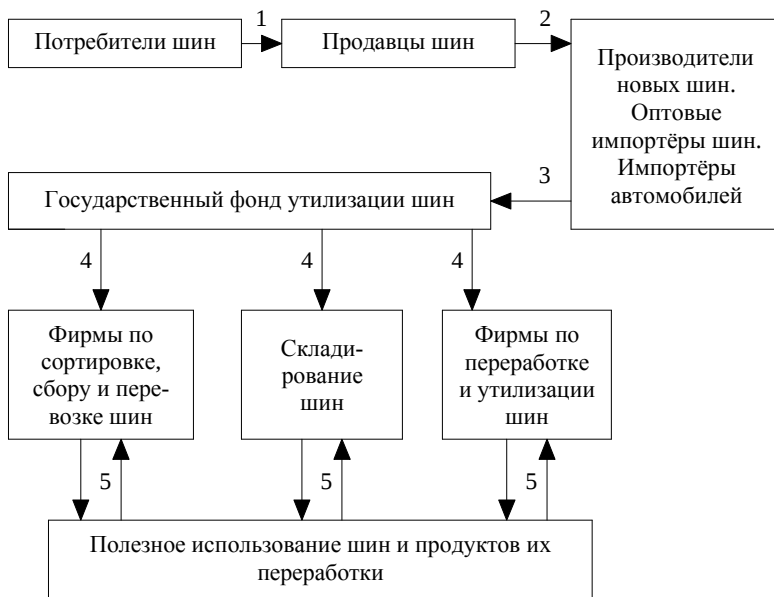


Рис. 2.14. Схема финансирования утилизации изношенных шин:

- 1–2 – плата за утилизацию шин при её покупке; 3 – перевод денег в Госфонд для оплаты работ по утилизации шин и инвестиций;
4 – оплата расходов по сбору, сортировке, перевозке,

Плата за утилизацию шин должна быть дифференцирована в зависимости от размера шин и утверждена федеральным правительством.

Предложенная модель финансирования утилизации изношенных шин позволит эффективно контролировать поступление денег в Госфонд утилизации шин от их производителей, а также от импортёров шин и автомобилей, а предприятиям, занимающимся утилизацией, своевременно получать оплату за свою работу. В этом случае указанный Госфонд имел бы возможность финансировать разработку новых технологий и оборудования по утилизации шин.

2.6.1. Дробление изношенных резинотехнических изделий

Начальная стадия получения регенерата существующими промышленными методами из изношенных резиновых изделий (покрышек, камер и др.) – их измельчение.

Измельчение шинных резин сопровождается некоторой деструкцией вулканизационной сетки резин, величина которой, оцениваемая по изменению степени равновесного набухания, при прочих равных условиях тем больше, чем меньше размер частиц получаемой резиновой крошки. Хлороформенный экстракт резин при этом изменяется крайне незначительно. Одновременно происходит также деструкция углеродных структур. Дробление резин, содержащих активный технический углерод, сопровождается некоторой деструкцией цепочечных структур по связям углерод – углерод; в случае малоактивного технического углерода (термического) число контактов между частицами углерода несколько возрастает [23]. В общем изменения вулканизационной сетки и углеродных структур резин при дроблении должны, как и в случае любого механохимического процесса, зависеть от типа полимера, природы и количества наполнителя, содержащегося в резине, природы поперечных связей и густоты вулканизационной сетки, температуры процесса, а также степени измельчения резины и типа применяемого при этом оборудования. Размер частиц получаемой резиновой крошки определяется методом девулканизации резины, типом измельчаемой резины и требованиями к качеству конечного продукта – регенерата.

Чем меньше размеры частиц крошки, тем более быстро и равномерно происходит набухание резины в мягчителях и нагрев её до заданной температуры. Это приводит к получению более равномерно

деструктированного материала, уменьшению содержания в девулканизате недостаточно девулканизованных частиц резины ("крупы") и, как следствие этого, получению более однородного по качеству регенерата, снижению количества отходов рафинирования и повышению производительности рафинировочного оборудования. Однако по мере уменьшения размеров частиц резиновой крошки возрастают затраты на её производство.

В связи с этим при существующих в настоящее время способах получения резиновой крошки применение для получения регенерата шинной резиновой крошки с размерами частиц 0,5 мм и менее, как правило, экономически нецелесообразно. Поскольку в изношенных покрышках наряду с резиной содержатся другие материалы – текстиль и металл, при дроблении покрышек одновременно производится очистка резины от этих материалов. Если наличие металла в резиновой крошке является недопустимым, то возможное содержание в ней остатков текстиля зависит от последующего метода девулканизации резиновой крошки и типа текстиля.

Для дробления изношенных резиновых изделий наиболее широко применяются вальцы (в РФ, ПНР, Англии, США) и дисковые мельницы (в Германии, Венгрии, Чехии). Используют для этого и ударные (молотковые) дробилки, роторные измельчители, например установки "Новоротор". Резины измельчают также экструзионным методом, основанным на разрушении резин в условиях всестороннего сжатия и сдвига.

Предложен аппарат, в котором измельчаемый материал проходит между ротором и стенкой корпуса. Эффект измельчения при этом усиливается за счёт изменения величины и формы зазора между ротором и стенкой корпуса при вращении ротора. Сопоставление ряда действующих схем дробления изношенных покрышек показало, что по производительности оборудования, энерго- и трудоёмкости процесса лучшие показатели имеет схема, основанная на применении вальцов, чем на применении дисковых мельниц или роторной машины.

Существующая на отечественных регенератных заводах технология измельчения изношенных покрышек позволяет получать резиновую крошку из покрышек с текстильным кордом.

Дробление покрышек с текстильным кордом

Сущность технологии (описанной на примере получения резиновой крошки 0,8 мм помола для производства регенерата термомеханическим методом) заключается в следующем (рис. 2.15). У покрышек на борторезательных станках вырезают бортовые кольца,

которые выводят из производственного цикла. При этом покрышки одновременно режут на части в продольном направлении. Части покрышек затем разрезают на несколько частей, рубят на сегменты шириной 20 ... 40 мм на станке для резки старых покрышек и подают на дробильные валцы первой стадии дробления, где их измельчают до частиц размерами до 20 мм.

Просев осуществляется на одноярусной вибросеялке. Крошка, прошедшая через сито, после магнитной сепарации поступает на дробильные валцы второй стадии дробления. После этих валцов измельчённый материал направляется на вибросеялку. С верхнего сита непрерывно пневмотранспортом отбирается кордное волокно, просев через верхнее сито возвращается на валцы, просев через нижнее сито – резиновая крошка (5 ... 7 мм) помола после магнитной и гравитационной сепарации подаётся на одноярусную вибросеялку. С сита непрерывно отбирается кордное волокно, просев через сито направляется на размалывающие валцы с рифлёными валками (производительность валцов с рифлёными валками примерно на 30% выше производительности валцов с гладкими валками). С валцов крошка поступает на двухъярусную вибросеялку. С верхнего сита непрерывно удаляется кордное волокно, просев через верхнее сито возвращается на

2.6.2. Метод диспергирования

Сущность метода заключается в диспергировании резины в водной среде под влиянием интенсивных механических воздействий в присутствии ПАВ, образующегося в результате омыления введённого в резину растворимого в ней эмульгатора, и активатора регенерации и последующем выделении регенерата из водной дисперсии резины методом электролитической коагуляции или термической сушкой. Диспергирование резины может осуществляться на вальцах или в двухчервячных смесителях непрерывного действия.

Эффективность процесса диспергирования резины зависит при прочих равных условиях от степени оказываемого на неё механического воздействия, типа и содержания эмульгатора, концентрации и режима введения раствора омыляющего агента, природы и количества активатора регенерации резины.

Принципиальная технологическая схема получения регенерата методом диспергирования приведена на рис. 2.16. В двухчервячный смеситель-пластикатор, снабжённый рубашкой, непрерывно подается дозаторами резиновая крошка и 5 ... 10% (мас.) эмульгатора или раствора (суспензии) активатора [1 ... 1,5 ч. на 100 ч. (мас.) резины] в эмульгаторе. В этом аппарате происходит смешение компонентов смеси и пластикация резины вследствие деструкции её вулканизационной сетки под влиянием механических воздействий.

От степени деструкции (пластичности) резины зависят последующая скорость поглощения ею водного раствора щёлочи и средний радиус частиц получаемой дисперсии.

Пластицированный материал, выходящий из смесителя-пластикатора, поступает в первый смеситель-диспергатор, в котором под влиянием механических воздействий происходит внедрение в резину постепенно вводимого (в нескольких зонах по длине рабочей камеры) водного (5 ... 7%) раствора щёлочи, обеспечивается достаточный контакт эмульгатора и щёлочи и протекает реакция омыления эмульгатора щёлочью. В результате в этом смесителе образуется эмульсия воды в резине.

Во втором смесителе-диспергаторе, работающем аналогично первому, завершается процесс омыления эмульгатора щёлочью, происходит обращение фаз и образуется дисперсия резины в воде.

В процессе диспергирования при взаимодействии щёлочи со смоляными и (или) жирными кислотами, содержащимися в эмульгаторе, образуются ПАВ, адсорбирующиеся на межфазной поверхности и снижающие уровень поверхностной энергии. Это приводит к снижению прочности и облегчению деформации резины.

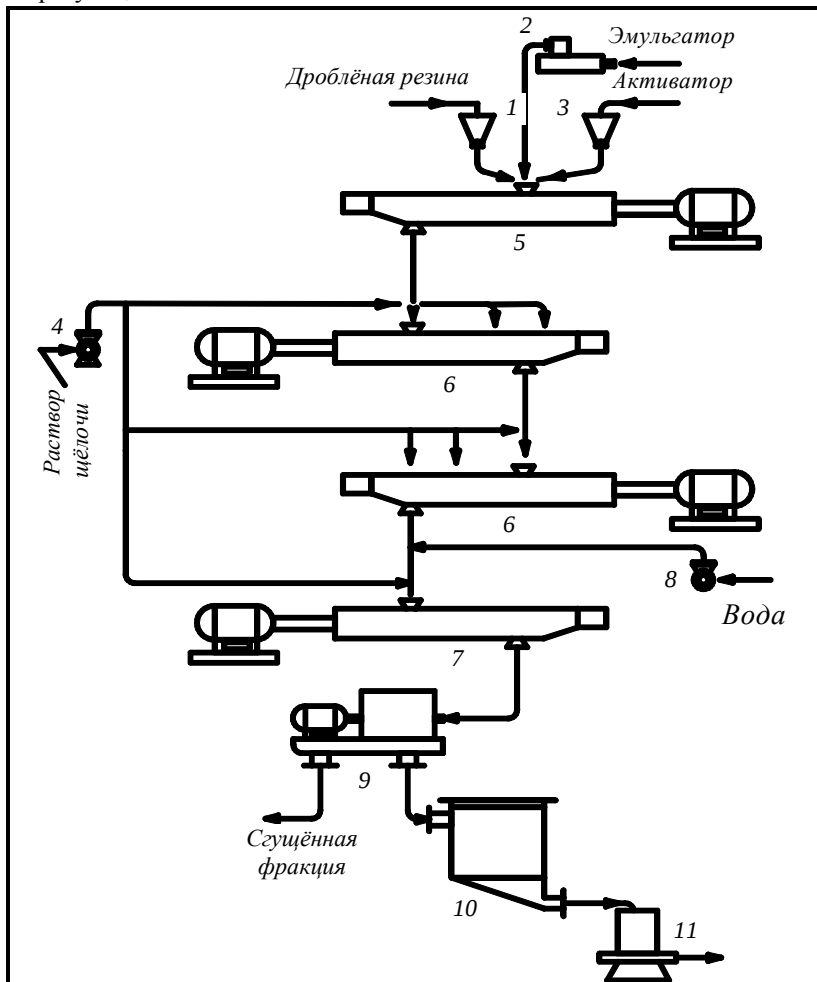


Рис. 2.16. Схема производства дисперсионного порошкового регенерата (диспора):

- 1 – дозатор дроблёной резины; 2 – дозатор эмульгатора; 3 – дозатор активатора; 4 – дозатор раствора щёлочи; 5 – смеситель-пластикатор; 6 – смеситель-диспергатор; 7 – смеситель-гомогенизатор; 8 – дозатор воды; 9 – центрифуга; 10 – сушилка; 11 – упаковочный агрегат; 12 – склад готовой продукции

ПАВ оказывают одновременно стабилизирующее действие на водную дисперсию резины. Гидрофобная поверхность резины адсорбирует из водного раствора анион (его неполярной, углеводородной частью), вследствие чего поверхность резины приобретает отрицательный заряд и около него образуется двойной электрический слой. В результате при сближении частиц резины возникает электростатическое отталкивание, препятствующее их слипанию (т.е. коагуляции). Защитная оболочка препятствует также рекомбинации радикалов и восстановлению вторичных связей.

Полученная во втором смесителе-диспергаторе водная дисперсия резины поступает в смеситель-гомогенизатор, в котором осуществляется гомогенизация дисперсии и её постепенное разбавление умягчённой водой до концентрации $50 \pm 5\%$ (по массе сухого остатка), обеспечивающей хорошую устойчивость дисперсии.

В водной дисперсии резины могут содержаться частицы диаметром более 100 мкм, а также механические примеси.

Для удаления таких частиц и примесей водная дисперсия резины подвергается разделению в центрифуге непрерывного действия на жидкую и сгущённую фракции.

Из сгущённой фракции после сушки в вальцеленточной установке непрерывного действия получается низкосортный регенерат марки РСД.

Из жидкой фракции дисперсии путём электролитической коагуляции может быть получен дисперсионный регенерат в виде брике-

тов, а путём термической сушки – в виде порошка.

Высушенный материал подаётся на линию формовки и упаковки, где он упаковывается в полиэтиленовую пленку.

В первом случае дисперсионный регенерат получается из водной дисперсии резины по технологии, аналогичной выделению каучуков из латексов эмульсионной полимеризации по схеме: электролитическая коагуляция, отжим, сушка, брикетирование (или вальцевание).

Коагуляция осуществляется на коагуляционном каскаде, состоящем из двух коагуляционных ёмкостей. В первой образуется регенератная крошка, во второй – процесс коагуляции завершается, крошка укрупняется.

После предварительного обезвоживания скоагулированного материала на вибросите он поступает в отжимную машину. Из последней регенератная крошка поступает в сушильную машину. Испытания этого регенерата показали, что по сравнению с шинным регенератом водонейтрального и термомеханического методов он

характеризуется более высокой чистотой, отсутствием "крупы", большей условной когезионной прочностью и низкой адгезией к металлическим поверхностям, а его вулканизаты – более высокой условной прочностью при растяжении, но более низким относительным удлинением.

В связи с этим смеси, содержащие дисперсионный регенерат, превосходят серийные по технологическим свойствам (меньшая адгезия к металлическим поверхностям перерабатывающего оборудования, лучшая прессовка корда и резиновых заготовок) и условной прочности вулканизатов при растяжении.

Более простым и перспективным способом получения регенерата из водной дисперсии резины является её сушка при повышенных температурах с получением порошкообразного дисперсионного регенерата (диспора).

В процессе сушки частицы резины не подвергаются какому-нибудь заметному термоокислительному воздействию, поскольку из-за наличия на их поверхности влаги они окружены паровой "рубашкой", а пребывание частиц в среде с повышенной температурой является весьма кратковременным.

После сушки порошок поступает в агрегат для упаковки резиновой крошки, где упаковывается в полиэтиленовые мешки. Хранится диспор в условиях, исключающих его контакт с влагой и механическое повреждение мешков.

3. ДУАЛЬНАЯ СИСТЕМА ГЕРМАНИИ

Дуальная система Германии (DSD) была создана как самостоятельная некоммерческая организация в 1990 г. Законодательно она регулируется немецким постановлением об упаковке от 1991 г. Система была разработана как сеть, объединяющая промышленные предприятия, производящие самые различные виды продукции, и отвечающая за создание муниципальных программ по переработке отходов и их финансирование за счёт сбора взносов от немецких производителей продукции.

Дуальная система самофинансируется за счёт продажи лицензий на использование товарного знака "Зелёная точка" (в нашей стране знак "Зелёная точка" сегодня достаточно хорошо известен любому покупателю – он имеется



Рис. 3.1

на многих упаковках продукции, импортируемой в Россию из стран Западной Европы) (рис. 3.1). Стоимость лицензии отражает реальные цены по организации переработки упаковочных отходов в зависимости от материалов, массы и вида. Эта финансовая модель побуждает промышленные предприятия разрабатывать и производить легко утилизируемую упаковку, уменьшать объёмы использования упаковки и упаковочных материалов, а это, в свою очередь, приводит к снижению экологических платежей.

Использование данной системы в Германии привело, с одной стороны, к очевидному росту экономических показателей, а с другой – к уменьшению потребления упаковки. В 2000 г. реальное потребление упаковки было на 18% меньше, чем оно могло бы быть без применения дуальной системы. Эти данные – результат впервые проведённого исследования ("Прогноз АГ", г. Базель) практической отдачи дуальной системы, её устойчивости и перспектив [26 – 28].

Главное значение проведённого исследования заключается в том, что дуальная система внесла позитивный вклад в устойчивое развитие экономики Германии, направленное на сохранение ресурсов страны и защиту окружающей среды. Переработка отходов упаковки сопровождается гораздо меньшими объёмами выбросов, чем их утилизация путём сжигания или захоронения на свалках. Благодаря дуальной системе объём остатков упаковочных отходов, утилизируемых ежегодно (путём сжигания или хранения на свалках), уменьшился с 1991 по 2000 г. приблизительно на 65% (рис. 3.2).

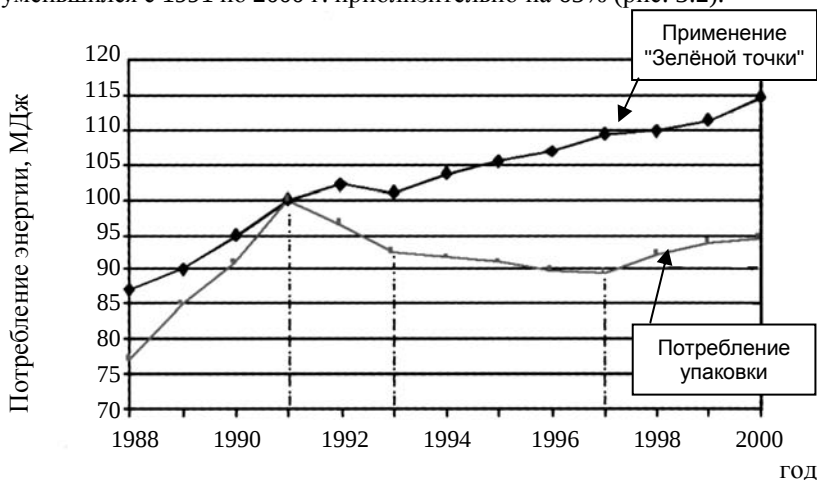


Рис. 3.2. "Зелёная точка" и потребление упаковки населением Германии (1988 – 2000 гг.)

Эксперты "Прогноз АГ" в дополнение к высокой экологической эффективности дуальной системы отметили её большое социальное значение.

За счёт использования инноваций, создания привлекательного инвестиционного климата, социального признания, благодаря внедрению дуальной системы в Германии, создано дополнительно 17 тыс. рабочих мест. Желание потребителей упаковки разделять и сортировать отходы говорит об их высоком сознании, чего не наблюдалось в странах Западной Европы ещё в 90-е гг. XX в. Девять из десяти домашних хозяек Германии в настоящее время сами сортируют отходы упаковки.

По оценке одного из популярных изданий "Kundenmonitor 2001", потребители всё в большей степени ценят широкий круг предлагаемых дуальной системой услуг, благодаря которой отходы собираются прямо от домов конечных потребителей.

Высокие оценки дуальной системы – следствие пунктуальности служб, занимающихся сбором отходов, а также близость и доступность контейнеров для отходов.

В 2000 г. благодаря переработке отходов пластиковых бутылок (в рамках дуальной системы) в Германии было сэкономлено около 20 млрд. МДж энергии. Такое количество позволяет снабжать теплом 1,8 млн. жителей в домах Берлина в течение 130 дней. Более того, уменьшение выбросов CO₂, губительных для окружающей среды, будет также оценено экспертами в дальнейшем на предмет эффективности рециклинга в Германии.

Цель дуальной системы – постоянное улучшение ценовых пропорций. Чтобы уменьшить взносы и одновременно обеспечить её устойчивое развитие, необходимо применять новые технологии сбора и переработки отходов. Об этом также говорилось и в исследовании "Прогноз АГ". Дуальная система активно занимается этими вопросами на протяжении нескольких лет. В настоящее время, например, оборудование типа "near-infrared" является высокоэффективным решением для автоматической сортировки так называемых "лёгких упаковок".

В результате кооперации муниципальных и частных компаний по управлению отходами полностью автоматизирована сортировка данного вида отходов, и это новшество внедряется по всей Германии. Эта современная технология позволяет получить больший объём и высокую чистоту материалов после рециклинга и одновременно уменьшить стоимость переработки упаковочных отходов.

В настоящее время дуальная система реализует новую программу так называемого глубокого рециклинга использованных упаковок. Например, пластиковые бутылки могут быть переработаны в новые бутылки для напитков или продукцию для текстильной промышленности. Так, завод фирмы Cleanaway Plastic Recycling GmbH в Ростке предназначен для ежегодной переработки 6000 т прозрачных ПЭТ-бутылок (из собранных дуальной системой) в новые бутылки или в волокна для текстильной промышленности. Новая технология позволяет достичь такого же высокого качества продукции, как и при изготовлении из первичных материалов.

Благодаря инвестициям в новые технологии, совершенствованию оборудования для сортировки и переработки отходов, "Зелёная точка" с каждым годом становится все популярнее и дешевле для промышленности, торговли и конечных потребителей. Взносы за лицензии уменьшились в целом на 440 млн. евро по отношению к 1998 г., т.е. подешевели на 20%. Это уменьшение планируется и в дальнейшем. Потребитель платит только 1,9 евро на человека в месяц за централизованный сбор упаковочных отходов.

С целью устойчивого развития дуальной системы и снижения потенциала цен на обращение упаковочных отходов предусматривается применение логистики сбора других отходов для переработки. Это принесёт большую пользу потребителям и одновременно поможет защите окружающей среды.

4. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ МАРКИРОВКА НА УПАКОВКЕ

4.1. ЗНАКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ПРЕДМЕТОВ В ЦЕЛОМ ИЛИ ИХ ОТДЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Примерами подобных знаков, существующих в мире, могут служить:

- "Голубой Ангел" (ФРГ) (рис. 4.1, а); "Белый Лебедь" (Скандинавские страны) (рис. 4.1, б); "Экологический выбор" (Канада) (рис. 4.1, в); "Эко-знак" (Япония) (рис. 4.1, г);

- экодзнаки различных фирм-товаропроизводителей, стремящихся внести свой вклад в дело сбережения окружающей среды и в то же время сделать за счёт этого свою продукцию более привлекательной в глазах потребителей (рис. 4.2);

- знаки на аэрозолях, отражающие отсутствие веществ, приводящих к уменьшению озонового слоя вокруг Земли; различные знаки на предметах из пластика (в основном полиэтилена), отражающие возможность их утилизации с наименьшим вредом для окружающей среды.

Отдельно стоит упомянуть довольно распространённые знаки на аэрозольных препаратах и других материалах, отражающие отсутствие веществ, приводящих к разрушению озонового слоя вокруг Земли. Существуют самые разнообразные их виды, примеры которых можно видеть на рис. 4.3.

Существуют и комплексные знаки, которые учитывают экологические характеристики продукции наряду с другими, например эргономическими. Визуально это очень хорошо демонстрируется маркировкой для компьютерной техники Шведской конфедерации профессиональных работников (ТСО), знаки которой применялись на протяжении нескольких лет – рис. 4.4.



Рис. 4.1

Рис. 4.2



Рис. 4.3



Рис. 4.4



Рис. 4.5

Стандартным международным знаком, обозначающим пригодность предмета потребления к вторичной переработке и/или содержание в нём вторичных материалов, является так называемый Mobius Loop ("Лента Мёбиуса", рис. 4.5, а), хотя в то же время встречаются и похожие (даже включающие его изображение) и отличающиеся от него знаки (рис. 4.5, б, в). Существуют самые разнообразные изображения знаков, используемых в этих целях, при этом наиболее распространёнными являются знаки, олицетворяющие замкнутый цикл создание–применение–утилизация–воссоздание иногда с указанием материала, поддающегося переработке. Этот подход хорошо иллюстрируют знаки для упаковочных материалов, которые могут быть подвергнуты вторичной переработке (в

определённых случаях – в рамках специальных программ) либо произведены из них (рис. 4.6).



Рис. 4.6



Рис. 4.7



Рис. 4.8



Рис. 4.9

В то же время, например, похожесть идентификационной маркировки для пластиков (бутылок, контейнеров), разработанной Обществом пластиковой промышленности (SPI), на эконоки (те же стрелки – рис. 4.7) может вызывать путаницу у некоторых потребителей.

Некоторые компании вместо стрелок используют знак в форме треугольника, внутри которого и/или рядом с ним размещают данные о материале. В Италии упаковка маркируется знаками в форме шестиугольника или круга, внутри которых указывается сокращённое обозначение упаковочного материала (рис. 4.8).

Так как пластиковые бутылки из-под напитков составляют довольно значительную часть бытовых отходов и занимают много места в контейнерах для мусора, то, видимо, для их более рационального размещения в местах сбора и при перевозке для утилизации изготовители такой упаковки стали предусматривать

возможность их складывания. Это нашло отражение на этикетках напитков в таких бутылках, на которых появились специальные знаки, информирующие об этом (рис. 4.9).



Рис. 4.10

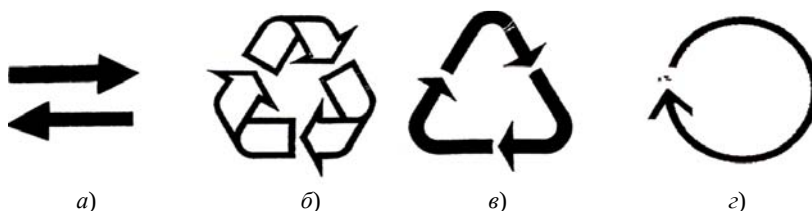


Рис. 4.11

При этом одним из наиболее часто встречающихся на упаковке знаков является знак "Der Grüne Punkt" (Зелёная точка), различные модификации которого изображены на рис. 4.10.

В рамках разрабатываемой в настоящее время "Директивы Совета ЕС об упаковке и отходах от нее" среди многих вопросов содержатся требования к маркировке упаковочных средств с целью решения вопроса идентификации. В соответствии с этими требованиями упаковка должна маркироваться следующими знаками:

- упаковка повторного или многоразового пользования (рис. 4.11, а);
- восстанавливаемая (поддающаяся вторичной переработке с извлечением пользы) упаковка (рис. 4.11, б, в);
- упаковка, частично или полностью произведённая из вторичных ресурсов (рис. 4.11, г), при этом указывается процентное соотношение вторичных материалов.

При необходимости для идентификации материалов, из которых изготовлена упаковка, на неё наносятся цифровые или буквенные обозначения, располагаемые в центре или ниже первых двух знаков и

характеризующие вид материала. Так, пластики характеризуются цифрами от 1 до 19, бумага и картон – от 20 до 39, металлы – от 40 до 49, дерево – от 50 до 59, текстиль – от 60 до 69, стекло – от 70 до 79.

4.2. ЗНАКИ, ПРИЗЫВАЮЩИЕ К СБЕРЕЖЕНИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Знаки этой группы, некоторые из которых изображены на рис. 4.12, чаще всего встречаются на упаковках потребительских товаров, и их смысл сводится к призывам не сорить, поддерживать чистоту и сдавать соответствующие предметы для вторичной переработки.



Рис. 4.12

В качестве основы этого вида знаков зачастую используются изображения соответствующих знаков, сопровождаемые характерной надписью.

4.3. ЗНАКИ, ОТРАЖАЮЩИЕ ОПАСНОСТЬ ПРЕДМЕТА ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И НАХОДЯЩИЕСЯ НА ПЕРЕСЕЧЕНИИ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЕДУПРЕДИТЕЛЬНОЙ И ЭКОМАРКИРОВКИ

Примерами таких знаков могут служить:

- знак "Опасно для окружающей среды", используемый в рамках законодательства ЕС о классификации, упаковке и маркировке опасных веществ и препаратов (рис. 4.13);

- знаки в виде перечеркнутых мусорных баков. Подтверждением такого понимания смысла подобных знаков может служить, например, инструкция по эксплуатации телевизоров компании THOMSON, где последний из знаков сопровождается следующим текстовым сообщением в отношении элементов питания для пульта дистанционного управления: "Охраняйте окружающую среду! Не выбрасывайте батарейки, обращайтесь в магазин, продавший вам оборудование, который может заниматься



Рис. 4.13



Рис. 4.14

их приемом в целях последующей переработки";

- специальный знак для обозначения веществ, представляющих опасность для морской флоры и фауны, при их перевозке по водным путям (рис. 4.14). К сожалению, в России проблемы экомаркировки ещё не получили широкого признания. До недавнего времени знаки экологичности появлялись в России в основном с импортной продукцией и, учитывая незнание их смысла и наличие сопровождающего текста на иностранных языках, их эффективность на российской территории была очень низкой. Отрадным фактом последнего времени стало появление (в основном на продукции зарубежных фирм и их совместных предприятий с российскими партнёрами) экологических знаков и композиций, направленных на сбережение природы и сопровождаемых надписями на русском языке.

4.4. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ ЭКОМАРКИРОВКИ В РОССИИ

Экологическая маркировка полимерной тары для применения в рамках мероприятий по рациональному использованию ресурсов (предметы, подлежащие сбору и вторичной переработки) по ГОСТ Р 51760–2001 (и одновременно – идентификационная маркировка такой тары в отношении применяемого конструкционного полимерного материала) включает в себя знак "Петля Мёбиуса" (рис. 4.15, *а*), указывающий на восстанавливаемую (посредством вторичной переработки) упаковку, и знак (рис. 4.15, *б*), призывающий к охране окружающей среды (не сорить, поддерживать чистоту и сдавать тару для вторичной переработки). При этом внутри "Петли Мёбиуса" или под ней наносят обозначение полимерного материала по ГОСТ 24888–81 (например, полиэтилен высокого давления – ПЭВД, полипропилен – ПП, полистирол – ПС, полиэтилентерефталат – ПЭТФ), а также информацию о вторичной переработке.

Среди знаков, применяемых в существующих системах сертификации и прочих системах одобрения (рекомендации) по экологическим требованиям, встречающихся на территории России, – Знак соответствия Системы обязательной сертификации по экологическим требованиям (рис. 4.16), Экологический знак Международного экологического фонда и награды различных выставок и конкурсов экологической направленности.



а)



б)



Рис. 4.15

Рис. 4.16

В соответствии с Федеральным законом от 14 марта 1995 г. № 33-ФЗ "Об особо охраняемых природных территориях" государственные природные заповедники и национальные парки вправе иметь собственную символику (флаги, выпелы, эмблемы и др.). Порядок утверждения, использования и охраны такой символики устанавливается Правительством Российской Федерации, а на его основе разрабатываются нормативные документы органов исполнительной власти, компетентных в данных вопросах.

4.5. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЭКОМАРКИРОВКИ ТОВАРОВ

Общей рекомендацией может быть использование корректных по форме и содержанию формулировок взамен нечётких и неконкретных заявлений, допускающих их различную интерпретацию. Кроме того, публичное использование понятий экологического характера в наименованиях объектов хозяйственной деятельности, процессов, продукции или услуг, приставки "эко" также должно осуществляться в обоснованных случаях и в формах, обеспечивающих их однозначную понятность для потребителей (пользователей).

- Сначала нужно оценить экологичность продукции и определить, что конкретно должно быть сообщено потребителям.

- При подготовке такого сообщения следует помнить: экомаркировка без чёткого выражения (сообщения) относительно экологических характеристик товара, отличающего его от других, может вводить потребителей в заблуждение.

- Полезно убедиться, что потребители выделяют предлагаемую им экомаркировку из массы информации о товаре и правильно понимают её.

- Материалы, подтверждающие достоверность экомаркировки, должны иметься в наличии, чтобы быть предъявленными по запросу.

- При обращении за услугой по экологической оценке продукции и предоставлению права использования экомаркировки, подтвержденной независимой стороной, убедитесь, что организация,

оказывающая такие услуги, компетентна и уполномочена на их проведение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При подготовке специалистов в области производства тары и упаковки по курсу "Утилизация упаковки" и магистерской программы 150400.26 по курсу "Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов" специальности 261201 занимают одно из ведущих мест, поскольку рассматривают вопросы утилизации и вторичной переработки полимерных материалов с целью возврата их в производство и улучшения экологии.

В данном учебном пособии представлено обобщение современных взглядов на методы и способы вторичной переработки тары и упаковки.

В учебном пособии освещаются основные методы и способы раздельного сбора, вторичной переработки различных полимерных материалов для тары и упаковки и требования, предъявляемые к ним в процессе эксплуатации.

Особое внимание уделено основным технологическим схемам, а также новым конструкциям устройств и технологическим схемам их содержащим для вторичной переработки полимерных материалов, разработанным на кафедре "Переработка полимеров и упаковочное производство" ТГТУ.

В настоящее время остро ощущается нехватка учебно-методической и научной литературы именно в этом направлении.

Большую помощь студентам в курсовом и дипломном проектировании окажут приведённые в пособии современные конструкции оборудования на базе валковых машин и основные технологические схемы утилизации и вторичной переработки полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарёва, В.Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В.Т. Пономарёва, Н.Н. Лихачёва, З.А. Ткачик // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 44 – 48.
2. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика : учеб. пособие / Г.К. Лобачев, В.Ф. Желтобрюхов и др. – Волгоград, 1999. – 180 с.

3. Одесс, В.И. Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования / В.И. Одесс. – М., 1988. – 15 с.

4. Андрейцев, Д.Ф. Технические и экономические проблемы вторичной переработки и использования полимерных материалов / Д.Ф. Андрейцев, Т.Е. Артемьева, С.А. Вильниц. – М., 1972. – 83 с.

5. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Е.Г. Любешкиной. – М., 1985. – 192 с.

6. Васнев, В.А. Биоразлагаемые полимеры / В.А. Васнев // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. М. – 1997. – Т. 39, № 12. – С. 2073 – 2086.

7. Аристархов, Д.В. Технологии переработки отходов растительной биомассы, технической резины и пластмассы / Д.В. Аристархов, Г.И. Журавский и др. // Инженерно-физический журнал. – 2001. – № 6. – С. 152 – 156.

8. Штарке, Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке ; пер. с нем. / под ред. В.А. Брагинского. – Л., 1987. – 176 с.

9. Бобович, Б.Б. Утилизация отходов полимеров : учеб. пособие / Б.Б. Бобович. – М., 1998. – 62 с.

10. Шляпинтох, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М., 1979. – 344 с.

11. Рэнгби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров / Б. Рэнгби, Я. Рабек. – М., 1978. – 676 с.

12. Дуденков, С.В. Повышение эффективности заготовки, обработки, переработки и использования вторичных полимерных материалов. Обзорная информация / С.В. Дуденков, С.А. Калашникова, Н.Н. Генин и др. – М., 1979. – Вып. 9. – 52 с.

13. Овчинникова, Г.П. Рециклинг вторичных полимеров : учеб. пособие / Г.П. Овчинникова, С.Е. Артеменко. – Саратов, 2000. – С. 21.

14. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль. – М., 1978. – 328 с.

15. Фридман, М.Л. Специфика реологических свойств и переработки вторичных полимерных материалов / М.Л. Фридман // Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов : тез. докл. I Всесоюз. конф. – М., 1985. – Ч. 1. – С. 73.

16. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.Н. Клушин и др. – М., 1989. – 512 с.

17. Другая жизнь упаковки / И.Н. Смиренный, П.С. Беляев, А.С. Клинков, О.В. Ефремов. – Тамбов : Першина, 2005. – 178 с.

18. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов / Д.Л. Полушкин и др. // Вестник

Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 76 – 82.

19. Пат. 67017 RU В 29 В 7/64. Шнековое отборочное устройство к валковым машинам / Д.Л. Полушкин, А.С. Клинков, М.В. Соколов, П.С. Беляев, В.Г. Однолько ; Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2006106300/12 ; заявл. 28.02.2006 ; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28.

20. Милицкова, Е.А. Биоразлагаемые пластики и методы определения биоразложения / Е.А. Милицкова // Ресурсосберегающие технологии: Экспресс-информация / ВИНТИ. – М., 1998. – № 4. – С. 17 – 27.

21. Милицкова, Е.А. Рециклинг отходов / Е.А. Милицкова // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация / ВИНТИ. – М., 1997. – № 3. – С. 52 – 70.

22. Макаревич, А.В. Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы / А.В. Макаревич // Пластические массы. – 1996. – № 1. – С. 34 – 37.

23. Макаревич, А.В. Полимерные упаковочные материалы / А.В. Макаревич // Химия и жизнь. – 1994. – № 2. – С. 45.

24. Шаховец, С.Е. Концепция ресурсосбережения и утилизации шин / С.Е. Шаховец // Проблемы экологии и ресурсосбережения при переработке и восстановлении шин : тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – М., 2001.

25. Дроздовский, В.Ф. Влияние структуры регенерата на свойства регенерата и качество резин / В.Ф. Дроздовский. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 92 с.

26. Мюррей, Р. Цель – Zero Waste / Р. Мюррей ; пер. с англ. В.О. Горницкого. – М. : ОМННО "Совет Гринпис", 2004. – 232 с.

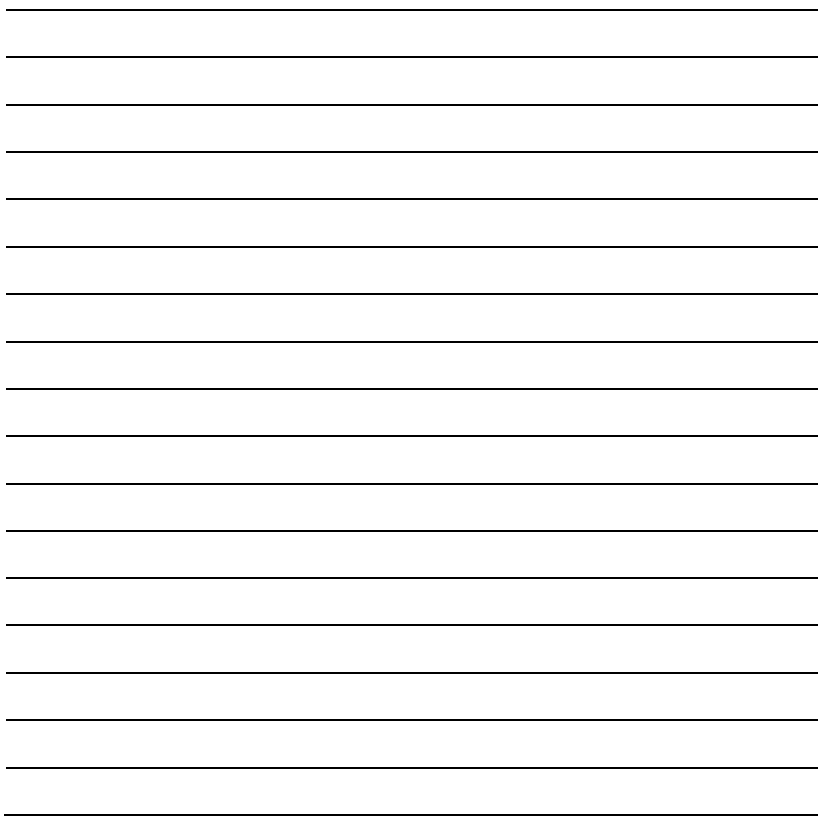
27. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.) ; пер. с англ. ; под ред. Г.Е. Заикова. – СПб. : Профессия, 2006. – 400 с.

28. Тимонин, А.С. Основы конструирования и расчёта химико-технологического и природоохранного оборудования : справочник / А.С. Тимонин. – Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 2. – 1085 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Анализ состояния вторичной переработки полимерных материалов	4

1.2. Утилизация отходов тары и упаковки из полиолефинов	11
1.2.1. Структурно-химические особенности вторичного полиэтилена	12
1.2.2. Технология переработки вторичного полиолефинового сырья в гранулят	16
1.2.3. Описание конструкции оборудования для измельчения	20
1.2.4. Способы модификации вторичных полиолефинов	25
1.3. Вторичная переработка поливинилхлорида	28
1.3.1. Методы подготовки отходов поливинилхлорида	29
1.3.2. Методы переработки отходов поливинилхлоридных пластиков	29
1.4. Утилизация отходов полистирольных пластиков	34
1.5. Переработка отходов полиамидов	37
1.5.1. Методы переработки отходов ПА	38
1.5.2. Технологические процессы повторной переработки отходов ПА	40
1.6. Вторичная переработка отходов полиэтилентерефталата	41
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	45
2.1. Технологический процесс переработки отходов полимерных материалов по непрерывной схеме на вальцах	45
2.1.1. Описание технологии и оборудования переработки отходов полимерных материалов по непрерывной схеме на вальцах	45
2.1.2. Расчёт перепада давления в отборочно-гранулирующем устройстве	47
2.1.3. Определение перепада давления в канале плоскощелевого типа	47
2.1.4. Выбор оборудования для использования в мобильных мини-заводах по вторичной переработке полимерной тары и упаковки	50
2.1.5. Научно-технический задел в решении задачи создания мобильных мини-заводов	51
2.2. Рецикл материалов	56



Учебное издание
КЛИНКОВ Алексей Степанович
БЕЛЯЕВ Павел Серафимович
СКУРАТОВ Владимир Кириллович
СОКОЛОВ Михаил Владимирович
ОДНОЛЬКО Валерий Григорьевич

**УТИЛИЗАЦИЯ И ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТАРЫ
И УПАКОВКИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Редактор Т.М. Г л и н к и н а

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Р ы ж к о в а

Подписано в печать 16.03.2010.
Формат 60 × 84 / 16. 5,81 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 157

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14