

17.02.2023

Група 24

Хімія

Урок 4

Проблема утилізації полімерних відходів

Полімерні матеріали легко піддаються обробці, відносно дешеві, їм можна надати будь-яку форму і колір. Попит на полімерні матеріали у різних галузях господарства і у побуті зростає, тому виробництво пластмас у світі з кожним роком збільшується, що неминуче призводить до зростання кількості полімерних відходів.

З усіх різновидів відходів, зроблених людиною найбільшу небезпеку для навколишнього середовища становлять відходи полімерів. Полімери розкладаються дуже повільно, вони самі і сполуки їхнього розкладу сильно забруднюють навколишнє середовище. Характерною рисою полімерних відходів є те, що вони стійкі до агресивних середовищ, не гниють, не розкладаються, процеси деструкції в природних умовах протікають досить повільно і, перш, ніж вони будуть становити інтерес для мікроорганізмів ґрунту, повинно пройти 80 – 100 років.

В Україні щорічно утворюється біля 6 млн т полімерних відходів, серед яких майже 50% складають відходи пакування. За цими показниками Україна не набагато відстає від розвинутих країн Західної Європи, але на відміну від цих країн, де утилізується від 35 до 70% полімерних відходів, у нас найбільш популярним залишається захоронення їх на полігонах, а точніше кажучи на звалищах.

Усі полімерні відходи можна розділити на кілька видів: перші чотири являють собою відходи сфери виробництва, а ще двоє – відходів сфери споживання:

1. Відходи промисловості, що виробляє полімери.
2. Відходи промисловості, що переробляє полімери.
3. Відходи промисловості, що використовує полімери (напівфабрикати) у своїй продукції.
4. Відходи промисловості, що використовує полімери (напівфабрикати і готові вироби) у процесі виробництва своєї продукції.
5. Полімерне пакування.
6. Полімерні вироби в індивідуальному споживанні.

До відходів промисловості, що виробляє полімери, слід віднести: кірки, що утворюються на стінках реакторів і фільтрів, некондиційні полімери (знижена або підвищена молекулярна маса, небажана ізометрія, нестандартні розміри часток), зразки матеріалів після фізико-хімічних досліджень. Близько 40% таких відходів ще можуть бути реалізовані як товарна продукція. У більшості випадків такі відходи використовує сам виробник пластмас, тим самим здійснюючи їх рециклінг (за допомогою деполімеризації, наприклад, методом низькотемпературного піролізу або оксидного розкладання). Це стало можливим тому, що такі відходи гомогенні, з наперед відомими фізико-хімічними властивостями і завдяки цьому можуть бути використані у технологічному процесі.

Частину полімерних відходів знищують шляхом спалювання або захоронення. При спалюванні на смітниках, на сміттеспалювальних заводах в атмосферу виділяються такі отрутні продукти як фтористий і хлористий водень, фосген, ціаністі з'єднання, а також сполуки, які містять діоксин, та мають канцерогенні властивості. Захоронення в землю вимагає усе більше площ під полігони та смітники. Продукти деструкції в цьому випадку разносяться в основному ґрунтовими водами.

Проблема переробки полімерних відходів злгоденна як з екологічної точки зору, так і з позиції збереження ресурсів. У той же час, висока стійкість полімерних відходів до зовнішнього середовища і всі зменшувані ресурси традиційної сировини, зокрема, зниження запасів і підвищення вартості нафти і газу, змушують до повторного використання полімерних відходів, до створення замкнутого обігу сировини, що, природно, повинно привести і до скорочення суспільних витрат на захист навколишнього середовища. Використання вторинного матеріалу, одержуваного з відходів, у першу чергу підкорюється економічному закономірному попиту та пропозиції, а екологічна користь грає, хоча і важливу, але скоріше другорядну роль.

Особливості утилізації полімерних відходів

В даний час існує багато способів утилізації полімерних матеріалів – відходів сфери виробництва і сфери споживання. Для їхньої класифікації виділено кілька основних напрямків:

1. Захоронення полімерних відходів.
2. Спалювання полімерних відходів.
3. Рециклінг (вторинна переробка).

4. Використання полімерів, що самі розкладаються.

Розглянемо переваги та недоліки напрямів утилізації полімерних матеріалів (по можливості на прикладах). Кожен з напрямів будемо розглядати, маючи на меті екологічні й економічні фактори.

При вживанні словосполучення "Захоронення полімерних відходів" відразу ж стає зрозуміло, що дана операція одержить мінімальну оцінку з погляду екології. Пластмаси у вигляді відходів природним шляхом розкладаються дуже повільно або взагалі не розкладаються. З другого боку захоронення пластмасових відходів на полігонах вкупі з побутовими відходами викликає острах забруднення підземних вод фільтратом. Подібна ситуація виникла у деяких населених пунктах країни, де люди змушені були через забруднення припинити споживання води з колодязів.

Нестача нових місць для розміщення відходів, а також їх зростаючий обсяг змусили повернутися до практики спалювання відходів. Тепер їх використовують як паливо для електростанцій.. Наприклад у США широкого розповсюдження набула технологія використання полімерних відходів як палива для електростанцій. Сміттєспалювальні печі експлуатуються також у Німеччині, Данії, Швеції, Чехії.

З економічної точки зору при спалюванні відходів може бути утилізоване до 30-40 % енергії, витраченої на виготовлення пакування. Підраховано, що теплотворна здатність полімерних і комбінованих матеріалів при спалюванні в еквіваленті дорівнюють половинній масі нафти.

Основні вади спалювання полімерних відходів, що містять хлор – утворення і викиди в атмосферу високотоксичних діоксанів і фуранів, втрати цінної сировини а також не повне позбавлення від відходів – десята частина від маси відходів залишається у вигляді шлаку та золи.

Найбільш перспективним і ефективним напрямом утилізації полімерних відходів на сьогодні є рециклінг. Зарубіжна практика використовує кілька способів вторинної переробки пластмас, що відпрацювали свій термін.

У найбільш типовому виді рециклінг пластмас включає наступні етапи:

- збір відходів і транспортування;
- сортування й ідентифікація;
- регенерація;
- використання отриманого напівфабрикату по призначенню.

До кожного з цих етапів застосовуються визначені технічні вимоги, але найбільш трудомістким з них є сортування й ідентифікація.

Регенерація пластмаси включає здрібнювання, відмивання, сепарацію і попередню переробку. Отримана регенована пластмаса може піти як більш дешева сировина на формування нового виробу, виготовлення необхідних рецептур компаундів – наповнених, армованих, вогнестійких, заснованих на вторинних пластиках, а також як домішка до первинної сировини при виробництві нових виробів. Однак для одержання якісних виробів знання характеристик використовуваної вторинної сировини є обов'язковим.

Теоретично питання утилізації відходів досить ясне: варто підібрати необхідну температуру нагрівання (наприклад, до 500 °C), і ланцюгові молекули полімеру розпадуться на окремі ланки (мономери), які після попереднього очищення можна знову використати у процесах полімеризації або поліконденсації, одержуючи знову чисті полімерні матеріали. На практиці ж усе проходить набагато складніше: піроліз полімерів приводить, як правило, до складної суміші рідких і газоподібних речовин, що являють собою сполучення мономерів, дитримерів, олігомерів, хімічно змінених структур. Процеси, близькі до теоретичного (використання відходів як вторинної сировини), здійснюються тільки при одержанні стиролу з полістиролу. Для інших полімерів такі процеси знаходяться на стадії досліджень.

Рециклінг пластмас, що відпрацювали свій термін, здійснюється в США, Японії й у 16 промислово розвинутих країнах Європи.

В США виділяються значні обсяги фінансування насамперед на розширення вторинної переробки таких полімерних матеріалів, як поліетилен високої щільності, полівінілхлорид, поліетилен середньої щільності, поліпропілен, полістирол, а також на розробку рециклінга змішаних пластмас і пакувального матеріалу.

У Японії при загальному обсязі полімерного виробництва в країні 11 млн т. обсяг продукції рециклінга становить 4,87 млн т

Виділяються три основних напрямки розвитку технології повторної переробки пластмас:

- вторинна переробка гранул і сировинних компонентів;
- переробка профільованих продуктів виробництва;
- муніципальний розвиток технології рециклінга індивідуально по специфіці продукції.

У країнах ЄС, за даними англійської фірми "Фрост Салліван", що займалася аналізом вторинної переробки полімерів, кількість відпрацьованої пластмаси, включеної в рециклінг зростає. У Німеччині обсяг пластмасових відходів складає близько 2,5 млн т, з якого 500 тис т піддається рециклінгу, 500 тис т спалюється і більш 1 млн т без всякої обробки надходить на смітники.

У Великобританії кількість відходів пластмас що утворюються у країні оцінюється в 126 тис. т. Щорічно з відходів регенерується і повертається в цикл 15 тис. т. пластмас.

Економічна доцільність способу переробки полімерних відходів залежить від вартості альтернативних методів їхньої утилізації положення на ринку вторинної сировини і витрат на їхню переробку.

При виборі способу використання й утилізації відходів варто враховувати загальні витрати енергії. Відходи, що вигідніше переробляти, чим спалювати, потрібно переробляти.

Огляд методів переробки полімерних відходів

Повторна переробка полімерних матеріалів має на увазі прагнення відновити вихідний комплекс властивостей матеріалу. Тим часом нагромадження в полімері реакцієноспроможних кисневмісних атомних груп дозволяє при їхній взаємодії з визначеними реагентами одержувати модифікований матеріал з відмінним від вихідного полімеру комплексом експлуатаційних властивостей. Проте він має нові властивості, що можуть робити матеріал ще більш коштовним, чим вихідний. Так, наприклад, при взаємодії поліпропілену з лужним сульфатним лігніном у присутності кисню повітря утвориться матеріал, що перевершує за механічними властивостями морозостійкістю вихідний поліпропілен.

Термообробка гранул або готових виробів з поліетілена або поліпропілену в середовищі кремнійорганічних рідин приводить до утворення стійкого до агресивних впливів продукту. Властивості таких матеріалів залежать від складу кремнійорганічних рідин і кількості щеплених атомних груп. У залежності від призначення виробів може бути збільшена або міцність полімеру, або його еластичність. Така модифікація супроводжується значним поліпшенням електроізоляційних властивостей і хімічної стабільності.

Таким чином, погіршення властивостей полімерів у процесі їх експлуатації обумовлено нагромадженням кисневмісних атомних груп, здатних взаємодіяти з

різними інгредієнтами, починаючи від дорогих кремнійорганічних сполук і завершуючи відходами виробництва - лігніном. В розглянутій проблемі пряме відношення має також створення полімерів із прогнозованим терміном служби.

На практиці відходи полімерів використовують за наступними напрямками:

- як структуруючі або наповнювальні матеріали в аграрних роботах, будівельних матеріалах або для виготовлення виробів технічного призначення;
- для домішок у полімерні композиції при виготовленні нових виробів.

Так, 10-15% вторинного полістиролу, поліетилену або полівінілхлориду, застосовуваних у вигляді домішок до відповідного полімеру, не погіршують якості плівкового матеріалу або тарного виробу. У Франції освоїли добавку 25% вторинного полівінілхлориду до сировини при виготовленні полімерних пляшок. У Німеччині виготовляють пінополістирол (стиропор) з відходів полістирольного пакування.

Однак найефективнішим способом переробки є виготовлення сендвічматеріалів з ряду "вторинних" полімерів методом соекструзії, коли шар вторинного полімеру знаходиться між двома шарами свіжого полімеру. Цей спосіб використання відходів досить перспективний і досить універсальний, тому що середнім шаром можуть бути ПЕТ, поліпропілен і ін., а зовнішніми – практично будь-які полімери.

З викладеного ясно, що вторинна переробка полімерних відходів є винятково важливим процесом з економічної екологічної точки зору. Проте існуючі методи переробки відходів полімерів не можуть забезпечити необхідну продуктивність переробки і собівартість готових виробів з відходів, що у деяких випадках виявляється навіть вище, ніж собівартість виробів, зроблених з первинних матеріалів. Не розроблена універсальна технологія переробки будь-яких видів вторинних полімерних матеріалів, включаючи композиційні.

Тому представляється доцільним запропонувати універсальні технологію і технологічне устаткування, що дозволяють методом соекструзії переробляти відходи полімерних матеріалів, створюючи багат шарову структуру, здійснюючи якісне адгезійне з'єднання суміші в процесі її готування і зменшуючи витрату найбільш дорогого в'язкого первинного полімерного матеріалу в залежності від реальної витрати інших компонентів, забезпечуючи при цьому необхідні реологічні характеристики суміші і міцність готового виробу.

У країнах з розвинутою промисловістю відходи полімерних матеріалів, що надзвичайно повільно розкладаються в природних умовах, є серйозним джерелом забруднення навколишнього середовища. Особливу небезпеку представляє пластмасова тара разового користування, плівка і пакувальні матеріали, що, як правило, не попадають у загальну систему збору, складаючи так зване пластмасове сміття.

Для скорочення часу утилізації відходів пластмас останнім часом розробляються і випускаються спеціальні типи полімерів з регульованим терміном служби. Як правило, це фото- і (або) біоруйнівні полімери, що під дією світла, тепла, повітря і мікроорганізмів розкладаються до низькомолекулярних продуктів і асимілюються в ґрунті, включаючись в такий спосіб у замкнутий біологічний цикл. Відмінною рисою цих полімерів є здатність зберігати споживчі властивості протягом усього необхідного періоду експлуатації і лише після його закінчення в них відбуваються фізико-хімічні і біологічні перетворення, що приводять до деструкції і руйнування.

Фоторуйновані полімери. Більша частина розроблених у даний час полімерів з регульованим терміном служби являє собою полімери, що фоторуйнуються, що завдяки присутності в них спеціальних груп або сполук здатні розкладатися в природних умовах до низькомолекулярних полімерів (молекулярна маса 1000 і менше), що поглинаються надалі мікроорганізмами атмосфери і ґрунту. Як правило, для додання полімерам здатності руйнуватися під дією світла використовують спеціальні домішки або вводять до складу полімеру молекулярні світлочутливі групи. Для того щоб такі полімери знайшли практичне застосування, вони повинні задовольняти означеним вимогам:

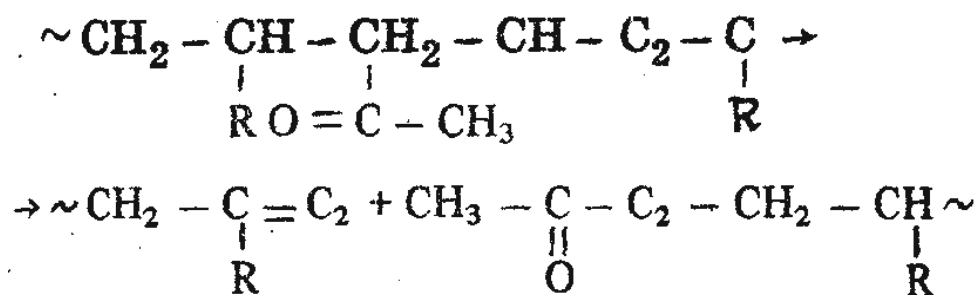
- у результаті модифікації полімеру не повинні істотно змінюватися його експлуатаційні характеристики;
- домішки, що вводяться в полімер, не повинні бути токсичними, оскільки полімери призначаються в першу чергу для виготовлення тари й упакування;
- полімери повинні перероблятися звичайними методами, не піддаючи при цьому розкладанню;
- необхідно, щоб вироби, отримані з таких полімерів, могли зберігатися й експлуатуватися тривалий час при відсутності прямих ультрафіолетових променів;
- час від виготовлення полімеру до його руйнування повинен бути відомим; необхідно його варіювання в широких межах;
- продукти розкладання полімерів не повинні бути токсичними.

З погляду фотохімії можливість створення полімерів, що фоторуйнуються, обумовлюється тим, що енергія дисоціації основного зв'язку С – С більшості полімерів складає 350 кдж/моль, у той час як енергія природних ультрафіолетових променів знаходиться в межах 400 – 600 кдж/моль. Однак ця енергія буде спрямована на руйнування полімеру лише в тому випадку, якщо по-перше, полімер здатний поглинати світло з довжиною хвилі 400 – 100 нм і якщо, по-друге, поглинена енергія передається іншим молекулам таким чином, щоб вони зазнали хімічні перетворення, у результаті яких відбувається деструкція.

Пакувальні полімери з регульованими термінами служби стабільні усередині приміщення, тому що шибка абсорбує ультрафіолетове випромінювання, здатне викликати деструкцію. Стійкість матеріалу до дії сонячного світла за склом товщиною 7 мм у 10 разів вище, ніж на відкритому повітрі.

Одним з найбільш відомих способів створення фоторуйнівних полімерів є введення в полімерний ланцюг угруповань, що містять карбонільні групи.

Розроблені в Канаді полімери, що фоторуйнуються, з торговельною назвою "Еколіти" передбачають уведення світлочутливих кетонних угруповань у полімер у процесі сополімеризації. Це забезпечує абсорбцію полімером ультрафіолетових променів з довжиною хвилі близько 335 нм і наступну деструкцію по реакції Норріша.



Швидкість фотодеструкції, як правило* пропорційне концентрації кетонних груп у полімері. Таким чином, змінюючи склад сополімеру, можна спрямовувати та регулювати час руйнування полімерів (до досягнення крихкості) від 3 до 200 сут. Цей факт був використаний голландською фірмою „Ван Леєр" при розробці товарних марок еколітів на основі полістиролу ("Еколіт ПС"), поліетілену ("Еколіт ПЕ") і поліпропілену ("Еколіт ПП"). Визначеною зручністю еколітів є можливість використання їх як концентрати, що змішують у різних співвідношеннях з немодифікованим полімером, регулюючи в такий спосіб швидкість фоторуйнування отриманих матеріалів.

При практично однакових вихідних фізико-механічних показниках що фоторуйнуються і немодифікованих полімерів швидкість зміни тривких властивостей еколітів у процесі фотостаріння значно вище, що визначається різким зниженням молекулярної маси цих матеріалів. Під дією ультрафіолетового опромінення в штучних або природних умовах матеріали, що фоторуйнуються, спочатку розтріскуються, потім розсипаються на шматочки різних розмірів, надалі перетворюючись в порошок.

Біоруйнівні полімери. Більшість полімерних матеріалів, що випускаються промисловістю, відрізняється винятково високою стійкістю до впливу мікроорганізмів. Це є однією з основних причин, що обумовили широке застосування таких матеріалів у промисловості. Однак, якщо розглядати відпрацьовані полімери як джерело забруднення навколишнього середовища, то ця їхня біотривалість як позитив перетворюється в серйозну ваду. Полімерні відходи в природних умовах розкладаються надзвичайно повільно і практично не піддані дії мікроорганізмів повітря і ґрунту.

Один зі шляхів створення біорозкладених полімерів вже описаний вище: композиції, що фоторуйнуються, після витримки в атмосферних умовах настільки сильно руйнуються, що потім легко засвоюються мікроорганізмами, які знаходяться в ґрунті. З цієї причини полімери, що фоторуйнуються, часто називають біоруйнованими.

Інший спосіб створення полімерів, що розкладаються під впливом мікроорганізмів, полягає в добавці в полімерну матрицю речовин, що самі легко руйнуються і засвоюються мікроорганізмами.

Біоруйновні матеріали можуть бути отримані модифікацією природних полімерів, які за багатьма показниками часто наближаються до пластмас. Так, у Японії практичне застосування знайшли щеплені сополімери крохмалю і метилакрилату, плівки яких використовуються в сільському господарстві для мульчірування ґрунту. Щеплення метилакрилату на крохмаль здійснюють у присутності $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. Плівки із сополімера визначений час володіють високими фізико-механічними показниками, однак у природних умовах швидко, піддаються деструкції.

Існує й інший спосіб зробити полімери біорозкладними — за допомогою спеціальних штамів мікроорганізмів, здатних руйнувати полімери. Так, японськими ученими виведені з ґрунту бактерії *Pseudomonas 8 SP*, що виробляють фермент, який розщеплює полівініловий спирт. Після розкладання фрагменти полімеру цілком засвоюються бактеріями. Використовуючи це, японська фірма "Кураре" застосувала

цей фермент як добавки до активного мулу на водоочисних спорудах для більш повного очищення стічних вод від полівінілового спирту.

Контрольні запитання

1. У чому полягає проблема утилізації полімерних відходів?
2. Особливості утилізації полімерних відходів.
3. Основні напрямки утилізації полімерних відходів.
4. Напрями утилізації полімерних відходів у країнах ЄС.

Домашнє завдання: зробити конспект, відповісти на запитання.

Зворотній зв'язок: nastyanazar04@gmail.com або Телеграм: @nastiatina