

Введение Основными способами утилизации и регенерации принимаются следующие пути полезного использования вторичного полимерного сырья [1]: сжигание с целью получения энергии; термическое разложение (пиролиз, деструкция, разложение до исходных мономеров и др.); повторное использование; вторичная переработка. Сжигание отходов в мусоросжигательных печах не является рентабельным способом утилизации, поскольку предполагает безвозвратную потерю ценного химического сырья, образование токсичных отходов и дымовых газов. Наиболее предпочтительными способами утилизации вторичного полимерного сырья с экономической и экологической точек зрения представляется повторное использование и вторичная переработка в новые виды материалов и изделий [2]. Значительное место в утилизации вторичного полимерного сырья уделяется термическому разложению – пиролизу [3 – 8]. При более низких температурах (до 600°C) образуются в основном жидкие продукты, а выше 600°C – газообразные, вплоть до технического углерода. Несмотря на ряд недостатков, пиролиз, в отличие от процессов сжигания, дает возможность получения промышленных продуктов, используемых для дальнейшей переработки. Еще одним способом термической трансформации вторичного полимерного сырья является каталитический термолиз [9], который предусматривает применение более низких температур. В некоторых случаях щадящие режимы позволяют получать мономеры, например, при термолизе ПЭТФ (полиэтилентерефталата), однако для повышения эффективности процесса требуется модификация отходов. Существуют следующие методы [10-17] модификации полимерных материалов: – химические (сшивание пероксидами, например, пероксидом дикумила, малеиновым ангидридом, кремнийорганическими жидкостями и др.); – физико-химические (введение различных добавок органической природы, например, технических лигнинов, сажи, термоэластопластов, восков и др.), создание композиционных материалов; – физические (введение неорганических наполнителей: мела, оксидов, графита и др.); – технологические (варьирование режимов переработки и введение в технологическую схему переработки дополнительных устройств). Особенности технологической переработки отходов ПЭТ связаны с их уникальными свойствами и строением. Классификация отходов ПЭТ

Полиэтилентерефталат относится к группе алифатически-ароматических полиэфиров, которые используются для производства волокон, пищевых плёнок и пластиков, представляющих одно из важнейших направлений в полимерной индустрии и смежных отраслях [18-20]. В СССР полиэтилентерефталат и получаемое из него волокно называли лавсаном, в честь места разработки – Лаборатории высокомолекулярных соединений Академии Наук. Аналогичные волоконные материалы, изготавливаемые в других странах, получили другие названия: терилен (Великобритания), дакрон (США), тергал (Франция), тревира (ФРГ), теторон (Япония), полиэстер, мелинекс, милар (майлар), Тесарет

(«Текапэт») и Tecadur («Текадур») (Германия). Пластики на основе полиэтилентерефталата называются ПЭТФ (в российской традиции) либо РЕТ/ПЭТ (в англоязычных странах). В настоящее время в русском языке употребляются оба сокращения, однако когда речь идет о полимере, чаще используется название ПЭТФ, а когда об изделиях из него – ПЭТ. Многообразие видов отходов ПЭТ связано с массовым применением заготовок (преформ) из ПЭТФ в машиностроении, химической промышленности, пищевом оборудовании [21], транспортных и конвейерных технологиях, медицинской промышленности [22], приборостроении и бытовой технике. Для обеспечения лучших механических, физических, электрических свойств ПЭТФ наполняют добавками (стекловолокном, дисульфидом молибдена, фторопластом). В России ПЭТФ используют, в основном, для изготовления преформ, из которых затем выдуваются пластиковые контейнеры различного вида и назначения (в первую очередь, пластиковые бутылки). В меньшей степени ПЭТФ применяется для переработки в полиэфирное волокно и плёнки. В мире ситуация обратная: большая часть ПЭТФ идет на производство нитей и волокон. При использовании вторичного полимерного сырья следует различать технологические (производственные) отходы и отходы потребления. При производстве полимерных материалов, например в процессе полимеризации первичного (исходного) полимерного сырья, образуются так называемые промышленные технологические отходы в виде различных слитков, глыб, надсмольные воды и конденсаты, фильтровая пыль, отходы в виде пересушенных волокон и др. К отходам потребления относится так называемый утиль, который делится на промышленный утиль государственных и частных предприятий и организаций и индивидуальный. Причем наибольший удельный вес приходится на упаковочные материалы и тару. Ниже приводятся сроки службы (в годах) пластиковых изделий из пластмасс до момента попадания их в отходы: упаковка – 1, фото пленка – 1, столовое и больничное белье – 1, строительный листовой материал – 2, обувь – 2, одежда – 4, предметы домашнего обихода – 5, игрушки – 5, бижутерия – 5, спорттовары – 7, автомобильные части – 10, приборы – 10, кабели – 15. Основные отходы потребления, содержащие ПЭТФ: - изделия для бытовых целей населения, потерявшие потребительские свойства – одежда и техника; - отходы ёмкостей для жидких продуктов питания, в том числе ёмкости (пластиковые бутылки) для различных напитков; - отходы материала для армирования автомобильных шин; транспортерные ленты, шланги высокого давления, потерявшие потребительские свойства и отходы прочих резинотехнических изделий; - отходы фото-, кино- и рентгеновских плёнок, магнитных лент; - отходы гибких – «флоппи» – дисков; - отходы пластиковых изделий в различных отраслях машиностроения, электро- и радиотехнике; - отходы листового материала, используемого в сельском хозяйстве и строительстве; - отходы хирургических материалов (искусственных связок). При

этом ПЭТФ является ценным вторичным сырьем в производстве упаковочной тары, текстильной промышленности [23], изготовлении строительных и декоративных материалов. В результате переработки ПЭТ-бутылок образуются хлопья, которые являются сырьём в некоторых отраслях по производству полиэфира. Измельченная ПЭТ-тара является сырьем для современных экологически безопасных утеплителей и шумоизоляционных материалов.

Использование отходов пластмасс путем повторной переработки При всём многообразии способов утилизации промышленных отходов пластмасс и применяемого при этом оборудования [24-28] общая схема процесса может быть представлена следующим образом: сортировка – измельчение – отмывка – классификация – сушка – конвекционирование – переработка. Первая стадия обычно включает сортировку отходов по внешнему виду, отделение непластмассовых компонентов, таких, как ветошь, остатки бумажной или деревянной тары, металлических, предметов и т. д. Вторая стадия – одна из наиболее ответственных в процессе. В результате одно- или двух стадийного измельчения материал достигает размеров, достаточных для того, чтобы можно было осуществлять его дальнейшую переработку. На следующем этапе дробленый материал подвергают отмывке от загрязнений органического и неорганического характера различными растворителями, моющими средствами и водой, а также отделяют от неметаллических примесей. Четвертая стадия зависит от выбранного способа разделения отходов по видам пластмасс. В том случае, если отдается предпочтение мокрому способу, сначала производят разделение, а затем сушку. При использовании сухих способов вначале дробленые отходы сушат, а затем уже классифицируют. После этих операций высушенные дробленые отходы смешивают при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и другими ингредиентами и гранулируют. Часто на этой же стадии отходы смешивают с товарным продуктом. Заключительной стадией процесса использования отходов является переработка гранулята в изделия. Эта стадия практически мало, чем отличается от процессов переработки товарного продукта с точки зрения оборудования, но часто требует специфического подхода к выбору режимов переработки. Полная реализация описанной выше схемы на практике является дорогостоящим и трудоемким делом. Известны установки, работающие по данной схеме, в г. Фунабаси (Япония) мощностью 1000 т/год и в Англии мощностью 2000 т/год.

Измельчение отходов пластмасс Стадия измельчения отходов является практически обязательной и чрезвычайно ответственной при переработке отходов. Часто от качества измельчения зависит возможность дальнейшей переработки отходов в изделия и области их применения. Измельчение – процесс многократного разрушения твердого тела на части под действием внешних сил, превышающих силы молекулярного притяжения в измельчаемом теле. Процесс измельчения сопровождается многократным увеличением

удельной поверхности измельчаемого материала, что позволяет резко интенсифицировать химические и массообменные процессы, скорость которых определяется площадью межфазного взаимодействия. При проведении процессов измельчения учитывают прочность при сжатии/изломе и твердость.

Таблица 1 - Прочность при сжатии и изломе Характеристика материала

Напряжение (Па*10 ⁵)	Очень прочные	Прочные	Средней прочности	Мягкие	Особо мягкие	С низкой механической прочностью
	>1800	1500...1800	1000...1500	500...1000	100...500	100

Твердость оценивается по 10-балльной шкале Мооса. За нулевой балл принята твердость талька, за десятый – твердость алмаза. Твердость твердых тел определяет не только параметры проведения процесса измельчения, но и скорость изнашивания применяемых при этом рабочих органов машин. Поскольку исходный измельченный материал содержит частицы различного размера, для их характеристик используют следующие величины: наибольший d_{max} и наименьший d_{min} диаметры частиц в анализируемом материале, размах варьирования $R = d_{min}/d_{max}$, средний диаметр частиц $d_{ср.}$. Так как частицы твердого материала имеют неправильную форму, при расчетах используют их эквивалентный диаметр либо размер отверстий сит, через который они просеиваются. Процесс измельчения характеризуется степенью измельчения отношением среднего размера твердого тела до измельчения $d_{ср.н.}$ к среднему размеру материала после измельчения $d_{ср.к.}$. $i = d_{ср.н.}/d_{ср.к.}$. В зависимости от назначения оборудования меняется и степень измельчения, которая для машин крупного измельчения составляет $i = 3...8$, для мелкого и тонкого измельчения – до $i = 100$. В зависимости от крупности исходного и измельченного твердого материала различают процессы дробления и измельчения. Эти процессы в зависимости от конечной крупности получаемого материала, условно разделены на несколько стадий, представленных в табл. 2. Дробление твердых материалов обычно осуществляют сухим способом, а тонкое измельчение – мокрым способом, что исключает пылеобразование и облегчает транспортирование получаемых продуктов. Основными способами измельчения являются удар, раздавливание, истирание, раскалывание и резание. При ударе под действием динамических нагрузок в теле возникают напряжения, приводящие к его разрушению. При этом различают разрушение при стесненном и свободном ударе. Стесненный удар обеспечивается наличием нескольких рабочих органов, оказывающих воздействие на тело. Свободный удар обеспечивается столкновением с рабочим органом машины или другим измельчаемым телом. Удар применяется в роторных и молотковых дробилках, молотковых и струйных мельницах, дезинтеграторах.

Таблица 2 - Стадии дробления и измельчения

Стадии	Размер, мм до измельчения	Размер, мм после измельчения
Дробление: крупное	>500	100...500
Дробление: среднее	100...500	50...100
Дробление: мелкое	50...100	20...400
Измельчение: крупное	20...100	4...20
Измельчение: среднее	4...20	1,0...10
Измельчение: тонкая	1,0...10	0,1...1
Измельчение: сверхтонкая	0,1...1	1,0...4,0
При	0,1...1	0,01...0,1
При	0,01...0,1	0,01

раздавливании определяющими являются напряжения сжатия под действием статической нагрузки между рабочими органами. Раздавливание применяется в щековых дробилках. При истирании основные разрушающие напряжения – напряжения сдвига. Истирание в комбинации с раздавливанием применяется в валковых и шаровых мельницах, валковых и конусных дробилках. При раскалывании в теле создаются изгибающие напряжения, этот способ измельчения применяется в дискозубых дробилках. При резании возникают напряжения сдвига, этот способ применяется при измельчении пластичных материалов, древесных отходов, бумаги и т. п. Оборудование для измельчения

Измельчающее оборудование классифицируют: –по организации процесса (периодические и непрерывные); –по крупности измельчаемого продукта (машины крупного, среднего и мелкого дробления, тонкого и коллоидного измельчения); –по применяемому в них способу измельчения (раскалывающего и разламывающего действия; раздавливающего действия; истирающего и раздавливающего действия; ударного действия; ударного и истирающего действия; коллоидное измельчение). Наиболее общим является способ классификации по виду энергии, используемой для измельчения: механические дробилки; механические мельницы (с мелющими телами); взрывные, пневматические, электрогидравлические, электроимпульсные, электротермические размольнодробильные аппараты; аэродинамические и пневмомеханические мельницы (струйные аппараты без мелющих тел). В настоящее время разработано большое число различных типов оборудования для измельчения отходов пластмасс [29-31]. При выборе того или иного типа необходимо учитывать ряд факторов, главными из которых являются: вид и характер пластмассовых отходов, их размеры и количество, необходимая степень измельчения и конечный размер дробленого материала и др. Иногда, если необходимо измельчить очень крупные отходы, их предварительно режут, используя дисковые пилы и ленточнопильные станки, на более мелкие куски, которые могут быть далее измельчены на стандартном оборудовании. С другой стороны, для повышения производительности стадии измельчения часто необходимо проводить предварительное уплотнение отходов, особенно тех, которые обладают низкой насыпной плотностью. Это, как правило, отходы пенопластов, пленочные обрезки и др. Одним из видов оборудования, используемого для уплотнения отходов, являются дисковые уплотнители, представляющие собой грануляторы с фрикционными дисками, один из которых вращается, а другой неподвижен. Спекание и уплотнение отходов происходит за счет теплоты трения, образующейся при вращении диска. После спекания полученная масса в виде жгута с холодным потоком воздуха подается в ножевую дробилку. Аппараты работают периодически при единовременной загрузке до 50кг пленочных отходов. Насыпная плотность образующихся агломератов достигает 400 кг/м³, а остаточная влажность не превышает 0,15%.

В нашей стране разработаны дисковые экструдеры для уплотнения, смешения и грануляции пеноматериалов на основе полистирола – АТС-11 и АГЭП-80, полиэтилена – АГС-25 и поливинилхлорида – АГВ-25. Для переработки отходов полиэтиленовой пленки разработана отечественная комплексная линия производительностью 115 кг/ч, в состав которой входят узлы измельчения отходов, их уплотнения и последующей грануляции. Измельчение осуществляется в ножевой роторной дробилке с трех секционным ротором, после чего измельченные отходы пневмотранспортом через дозирующий питатель подаются в уплотняющий конусно – шнековый экструдер с гранулирующей головкой и далее после охлаждения режутся на гранулы размером 3х4мм. Уплотнение проводят в экструдерах, имеющих зоны вакуум отсоса, где из полимерных отходов в расплаве удаляется вспенивающий агент и воздух. Регулируя температуры экструдера по зонам, производительность, вакуум, а также проводя многократную экструзию, можно добиться полного удаления летучих из экструдата, после чего гранулят подвергают измельчению. Наиболее распространенным типом оборудования для измельчения являются мельницы ножевого типа. В них измельчение происходит в узком зазоре (0,1-0,5 мм) между неподвижными ножами, закрепленными внутри статора, и ножами, установленными на вращающемся роторе. Этот метод пригоден для получения крупнозернистой крошки с частицами более 2мм, размер которых регулируется сменными решетками с различными диаметрами (обычно 2,5-10 мм). Поскольку процесс измельчения сопровождается большим выделением теплоты, в ряде дробилок предусматривается водяное охлаждение. Это хотя и несколько усложняет конструкцию дробилок, однако способствует увеличению их производительности. Более высокая дисперсность в процессе измельчения может быть достигнута при использовании измельчителей (мельниц) других конструкций, которые основаны на ударном, ударно-режущем или ударно-импульсном действии. Эффективность измельчения во многом определяется природой перерабатываемого материала. Так, для хрупких и малопрочных материалов типа эпоксидной смолы ударно-импульсная мельница «Ultrafin» является высокоэффективным измельчителем. При переходе к полимерам с более выраженными вязкоупругими свойствами типа полистирола эффективность измельчения заметно снижается, а при переходе к таким типичным вязкоупругим полимерам как полиэтилен и полиамид, использование такой мельницы становится экономически невыгодным. Отечественной промышленностью выпускаются промышленные универсальные дезинтеграторы-активаторы (УДА), в которых благодаря высокой скорости удара (до 310 м/с) и многорядности расположения ударных элементов достигается высокая производительность при измельчении полимеров - от 20 кг/ч до 50 т/ч. Изучение процесса измельчения в УДА позволило расположить полимеры по измельчаемости в следующем порядке: Полистирол > ПЭНД >

Полиэтилентерефталат > Полипропилен > Полиамиды > ПЭВД > Полиуретаны > Фторопласт. Другие типы измельчителей мало подходят для измельчения пластмассовых отходов. Одна из трудностей, возникающих при измельчении вязко-упругих материалов, заключается в том, что при комнатной температуре энергозатраты очень велики, хотя непосредственно на измельчение расходуется не более 1% энергии, а основная часть преобразуется в теплоту. Поэтому в последнее время все большее развитие находит техника криогенного измельчения, которая позволяет охлаждать материал ниже температуры хрупкости. Как правило, в качестве охлаждающего агента используется жидкий азот, имеющий температур - 196°С, что ниже температуры хрупкости большинства полимерных материалов. Низкотемпературное измельчение, поскольку оно дороже обычного на 2-10%, не может быть рекомендовано для измельчения всех типов отходов пластмасс. Его целесообразно использовать для наиболее дорогих видов пластмасс, обладающих при комнатных температурах ярко выраженными вязкоупругими свойствами. К таким материалам в первую очередь относятся фторопласты и полиамиды. Измельчение при пониженных температурах обладает рядом преимуществ: благодаря охлаждению и инертной среде исключается термодеструкция полимера, резко возрастает степень измельчения, повышается производительность процесса и снижаются удельные энергозатраты, предотвращается окисление продукта. Поэтому ряд фирм в различных странах, такие, как Air products, The Br. Oxides (Англия), Alpine, Linden, KUD-Industrie-Lagen (ФРГ), Interplastica (Швейцария), выпускают промышленные установки криогенного измельчения.