

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Медичний факультет

Кафедра хімії та фармації

**ШЛЯХИ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРІВ ЯК ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ В
УКРАЇНІ І СВІТІ**

Кваліфікаційна робота (проект)

на здобуття ступеня вищої освіти “бакалавр”

Виконав: студент 4 курсу 442 групи

Спеціальності 102 Хімія

Освітньо-професійної програми Хімія

Андріяш Вадим Віталійович

Керівник: доц. к.х.н. Волкова С.А.

Професор, доктор мед. наук. Ромаскевич Ю.О.

Рецензент: професор д.г.н. Пилипенко І.О.

Зміст

Вступ.....	0
шибка! Закладка не определена.	
Розділ 1. Характеристика та правова структура поводження з побутовими відходами.....	5
Розділ 2. Переробка полімерів як вторинної сировини.....	18
2.1. Властивості полімерів.....	18
2.2. Технологія полімербетон.....	30
Розділ 3. Експериментальна частина.....	34
Висновки	36
Список використаної літератури:.....	37
ДОДАТОК А. Кодекс академічної доброчесності здобувача вищої освіти ХДУ	41

Вступ

Бурхливий розвиток виробництва різноманітних полімерів в другій половині ХХ століття привів до впровадження полімерних матеріалів в усі сфери життя людей. Їх обсяг виробництва перевищив на сьогодні обсяг випуску чорних і кольорових металів і продовжує зростати на 5-6% щорічно. Проте зростання виробництва полімерів неухильно веде і до зростання їх частки у відходах і питання їх утилізації виявляються невід'ємними від проблем утилізації інших відходів життєдіяльності людства.

Сучасні полімерні матеріали (ПМ) на основі різних пластмас, еластомерів і волокон, використовують в самих різних галузях народного господарства, медицині, сільському господарстві, в побуті, повинні задовольняти усім експлуатаційним вимогам максимально довгий час, не змінюючи своїх основних характеристик, тобто мають бути довговічними в експлуатаційному плані. Полімерні матеріали, що вийшли з експлуатації, погано розкладаються та засмічують довкілля. Неконтрольоване спалювання полімерних відходів також пов'язане із викидами небезпечних шкідливих речовин, що виділяються при горінні багатокomпонентних полімерних матеріалів. Відношення до полімерних відходів, як до вторинної сировини дозволяє вирішити не лише екологічні, але економічні і соціальні проблеми, пов'язані з утилізацією відходів.

Актуальність роботи: В даний час проблема переробки відходів полімерних матеріалів знаходить актуальне значення не тільки з позицій охорони навколишнього середовища, а й пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини викиди пластмас стають потужним сировинним і енергетичним ресурсом. Разом з тим, вирішення питань, пов'язаних з охороною навколишнього середовища, вимагає значних фінансових інвестицій. Наприклад, вартість переробки і знищення відходів полімерів приблизно в 8 разів перевищує витрати на переробку більшості промислових і майже в три рази - на знищення побутових відходів. Це пов'язано зі специфічними особливостями полімерів, які значно ускладнюють

або роблять непридатними відомі методи знищення твердих відходів. Позитивною тенденцією є те, що протягом останніх п'яти років суттєво збільшилася не тільки кількість зібраних відходів, а й частка відходів, що піддаються вторинній переробці, в результаті чого знижуються обсяги відходів, що піддаються захороненню. Незважаючи на це, сектор вторинної переробки полімерних матеріалів ще має величезні потенційні можливості для подальшого розвитку, в першу чергу, для країн з низьким рівнем їх утилізації.

Мета: Дослідити шляхи переробки полімерів як вторинної сировини в Україні і світі.

Об'єкт дослідження: викиди виробів з пластику, частка викидів яку складають ПЕТ пляшки.

Предмет дослідження: застосування ПЕТ пляшок для одержання полімербетону як складової частини для ремонту доріг.

Виходячи з мети роботи, були поставлені наступні завдання:

1. Провести огляд літературних джерел щодо об'ємів використання пластмас, їх викиди та можливості утилізації;
2. Розробити методику одержання полімербетону;
3. Експериментально дослідити одержання полімербетону.

Розділ 1. Характеристика та правова структура поводження з побутовими відходами

Кількість **твердих побутових відходів (ТПВ)** в Україні стабільно зростає, що дуже погано впливає на стан довкілля та здоров'я людей. Наразі ТПВ переважно вивозять на спеціально облаштовані полігони та стихійні звалища. Невелику частину ТПВ знищують на сміттєспалювальних заводах. Проте у розвинутих країнах застосовують багато методів утилізації ТПВ. Основними методами переробки ТПВ є: рециклінг, компостування, анаеробна ферментація та термічна обробка. Розглянемо наявну практику застосування цих методів, оцінюючи їх позитивні і негативні особливості.[1]

Повторне використання (рециклінг). Перед рециклінгом проводять роздільне сортування або збирання ТПВ. При цьому ефективність що якість сортування значною мірою залежить від культури і дисциплінованості населення. В Україні на сьогодні впровадили лише перші спроби роздільного збирання ТПВ. Після сортування відокремлені компоненти використовують, як сировину для товарної продукції. Для цього необхідно створити та розвивати малі підприємства, які працюють на вторинній сировині.[24]

На даний момент США, Швейцарія і Японія досягли відповідно 23,8, 23 і 20 % рециклінгу відходів. Водночас принаймні 65–70 % твердих відходів (переважно органічний компонент) мають бути перероблені інакшим способом.

Біотермічне компостування твердих побутових викидів у багатьох країнах розвивалось як альтернатива спалюванню. Вважали, що одним із напрямків утилізації органічного компонента ТПВ буде переробка його в органічне добриво (компост). З відомих сьогодні методів найбільш продуктивним є метод переробки в циліндричних барабанах, які обертаються. Труднощі здійснення цього методу – це складний процес сортування і необхідність первинної переробки відходів, що потребує побудови спеціальних заводів. У країнах СНД з 1971 до 1994 року було побудовано 9 заводів, на яких впроваджено однакову технологію прямого

компостування ТПВ. Усі заводи мали обладнання для проведення трьох основних технологічних операцій: часткового первинної підготовки відходів; біотермічного анаеробного компостування; очистки від домішок та ущільнення компосту. На деяких заводах впроваджують технологію термічної обробки фракцій, які не підлягають компостуванню. Однак компост, одержаний на усіх зазначених заводах, має поганий товарний вигляд, низьку якість, його складно продати.

Анаеробна ферментація твердих побутових відходів. Для її проведення сьогодні більшість ТПВ великих міст вивозять на полігони, віддалені на десятки кілометрів від міст. Через те що обладнаних відповідно до санітарних норм полігонів в Україні мало, велику частину ТПВ вивозять на необладнані або стихійні звалища. Звалища це активні джерела забруднення навколишнього середовища токсичними речовинами: це іони важких металів, звалищні гази, при загорянні сміття — утворюються діоксини, фурані і дифеніли. Концентрації викидів небезпечних речовин інколи в 1 000 і більше разів перевищують гранично допустимі. Можна передбачити, що в найближчому майбутньому кількість неупорядкованих сміттєзвалищ помітно не зменшиться. Тому поки широко застосовують метод багат шарового засипання землею і одержання біогазу. Для цього побутове сміття засипають за визначеною технологією шаром ґрунту товщиною 0,6—0,8 м і утрамбовують. Такі полігони обладнують вентиляційними трубами, газодувками та ємностями для збирання біогазу.[3]

Одержувати біогаз, утворений у процесі розкладання ТПВ, почали наприкінці 70-х років минулого століття у США (на сьогодні там діє близько 80 установок для спалювання метану), а пізніше — у країнах Західної Європи. Цей метод часто вважають альтернативним джерелом енергії (або хімічної сировини). Тому він набуває широкого використання у світі. Наприклад США добування біогазу вважають комерційно вигідним.[24]

«Теоретично вихід звалищного газу, придатного для збирання та використання, становить 100 м³/т ТПВ (або 5 м³/т ТПВ за рік упродовж 20

років) за вмісту метану 55 % (теплотвірна здатність — 19,8 МДж/м³). За підрахунками річний потенціал звалищного газу в Україні складає близько 400 млн м³. Найбільш доцільним є його промислове використання на підприємствах, розміщених безпосередньо неподалік полігону, або вироблення електроенергії та постачання її у мережу».[24]

Незважаючи на це промислове застосування біогазу можливе, як мінімум, не раніше ніж через 5–10 років після створення полігону. Це пояснюється тим, що вихід його є непостійним, а прибутковим воно може бути лише за обсягів ТПВ понад 1 млн тонн. До недоліків розміщення відходів на полігонах слід прирахувати також виведення з обігу великих площ сільськогосподарських угідь, також виникають труднощі щодо організації нових звалищ через майбутнє створення ринку землі і відсутність великих площ вільних земельних ділянок. Віддаленість від міст створює значні витрати на перевезення відходів. Спостерігається також нераціональне використання органічного компонента ТПВ (оскільки за цією технологією використовують лише незначну частину відходів). Усе це вказує на необхідність пошуку більш раціональних шляхів переробки і утилізації ТПВ.[2]

Термічні методи переробки. На даний момент у світовій практиці найбільшого поширення набули термічні методи утилізації ТПВ — спалювання, газифікація і піроліз.

Спалювання є більш технічно відпрацьованим методом промислової переробки ТПВ. З часу розробки цього методу техніку та технологію спалювання весь час удосконалювали. За довгі роки процес спалювання викидів надав можливість чітко визначити його переваги та недоліки. Провідні незалежні європейські інститути вважають спалювання економічно обґрунтованим, тому що при його проведенні можна одержувати електроенергію і тепло. Але слід зауважити, що це єдиний позитивний момент. Усі відомі сьогодні сміттєспалювальні установки мають низку недоліків, головним з яких є те, при високотемпературному спалюванні

утворюються вторинні дуже токсичні відходи (поліхлоровані дибензодіоксини, фурани і дифеніли), всі ці продукти разом з важкими металами потрапляють у навколишнє середовище з димовими газами, стічними водами і шлаком. Особливо отруйними є хлорорганічні відходи. Вони входять до групи вкрай стійких і надзвичайно небезпечних токсикантів. «У 2002 р. в Стокгольмі була прийнята Глобальна міжнародна конвенція про заборону стійких органічних забрудників. У групу з 12 особливо небезпечних речовин, включених у перелік цієї Конвенції, входять зазначені діоксини, фурани і дифеніли. Суттєвим недоліком сміттєспалювання є також його низька економічність. Коефіцієнт використання теплової енергії навіть на кращих сміттєспалювальних підприємствах не перевищує 65 %. До того ж для спалювання відходів застосовують чималу кількість додаткового рідкого палива (до 265 л на тонну відходів, які спалюють)».[23]

Масова частка викидів, які спалюються у різних країнах дуже різна. Так, із загальних обсягів ТПВ частка спалювання становить у Австрії, Італії, Франції, Німеччині від 20 до 40 %; Бельгії, Швеції — 48–50 %, Японії — 70 %; Данії, Швейцарії — 80 %; Англії і США — 14 %; Україні, Росії — 2 %. Характерно, що багато екологів і енергетиків вважають, що сміттєспалювальні заводи взагалі не можуть бути екологічно чистими підприємствами. Керівник організації незалежних експертів доктор хімічних наук С. С. Юфіт переконливо доводить, що сміттєспалювальні заводи, шкідливі, мало продуктивні, неекологічні і економічно недоцільні для будь-якого місцевого бюджету.[23]

Останнім часом багато підприємств замінюють просте спалювання відходів на двоступінчастий процес. Він включає першу стадію піролізу (розкладання органічних речовин без доступу кисню за відносно низьких температур 450–800 °С). Такий процес більш енергетично вигідний, ніж просте спалювання. В результаті піролізу утворюється горючий газ і твердий залишок. Потім ці складові без будь-якої додаткової обробки направляють у піч на спалювання. Частина піролізних газів після процесу конденсації може

бути виведена із системи і перетворена на рідке паливо. Піроліз має свої недоліки, що і пряме спалювання відходів. Піролізний газ необхідно очищати від кислих газів типу хлористого водню (HCl). Це значно удорожчує процес через застосування спеціального устаткування і використання каустичної або кальцинованої соди. Цей процес також супроводжується забрудненням навколишнього середовища важкими металами.[23]

«Альтернативою процесові піролізу є процес газифікації, що відбувається аналогічно, але за температури 800–1300 °C і за наявності незначної кількості повітря. У такому випадку отриманий газ являє собою суміш низькомолекулярних вуглеводнів, які потім спалюють у печі. На жаль, екологічну ситуацію такий процес також не покращує, тому що наявність повітря й наявність в смітті хлорорганічних сполук за високої температури призводить до інтенсивного утворення діоксинів, а солі важких металів із процесу не виводяться і потрапляють у довкілля».[23]

Найбільш повний розклад продуктів, що знаходяться в ТПВ, проходить при проведенні високотемпературного піролізу або газифікування за температури 1 650–1 930 °C в розплаві мінеральної суміші з домішками металів або при 1 700 °C в розплаві солей чи лугів в присутності каталізаторів (MSOP-технологія). Описані методи гарантують перероблення ТПВ практично будь-якого складу: при такому нагріванні повністю руйнуються всі діоксини, фурани і біфеніли. В результаті отримують синтезгаз — суміш водню, метану, чадного газу та домішки діоксиду вуглецю, водяної пари, оксидів азоту і сірки, а також твердий залишок, який видаляють з реактора через спеціальну витіснювальну систему. Синтезгаз після виділення від домішок використовують безпосередньо як паливо, як вихідний продукт у хімічній промисловості або для синтезу рідких вуглеводнів (метанол, бензин).

Цей спосіб утилізації ТПВ є найбільш перспективним для України, оскільки дозволяє одночасно вирішувати три важливих проблеми, які стосуються:

- 1) екологічної безпеки, тому, що використання таких установок дозволить відмовитись від стихійних звалищ та необлаштованих полігонів ТПВ у багатьох місцевостях України;
- 2) енергетичної безпеки, це додаткове джерело дефіцитних рідких та газоподібних вуглеводнів для промисловості;
- 3) використання одержаних продуктів часткового покриття дефіциту вуглеводневої сировини, що очікується невдовзі у хімічній промисловості.[26, с.440-444]

Лиття під тиском. Переробка розплавлених термопластів здійснюється на спеціальних литтєвих машинах. Ці установки забезпечують більш високу продуктивність і економічність порівняно з пресуванням. Одержання виробів провадиться в холодних формах. Ці форми не потрібно періодично підігрівати (як при пресуванні). Розплавлений пластик тужавіє в формах при повітряному охолодженні.

«Термопластичний матеріал у вигляді порошку або гранул; завантажується через бункер у нагрітий циліндр литтєвої машини, переходить у ньому у в'язкотекучий стан і за допомогою плунжера подається через сопло в холодну форму, яка систематично приєднується до сопла литтєвої машини. Заповнивши форму, термопластична маса охолоджується і затвердіває, набуваючи обрису форми. Готовий виріб витісняється з форми виштовхувачем. Для прискорення розплавлення пластмаси всередину циліндра вставляють металеву торпеду, що має електричний обігрів. Литтєві машини діють у напівавтоматичному й автоматичному режимі. Застосовують одно- і багато гніздові форми. Дрібні і прості за конструкцією вироби виготовляють у багато гніздових формах. Цикл виготовлення декількох виробів завершується звичайно за 20—60 с».[13, с.157-158]

Пластмаса, що застигла в широкому литниковому (впускному) каналі форми, утворює на виробі литник (пагорб на нелицьовій стороні), при його відламуванні або відрізанні залишається слід. Він потребує наступної обробки (зачищення). Це додаткові витрати пластика. Для зменшення

розмірів литника і витрат на його зачищення застосовують так зване крапкове лиття — відливають вироби через мінімально зменшений впускний отвір. Зрозуміло, що тиск при цьому треба збільшити, але якість виливків поліпшується. Це потребує якісного прогрівання матеріалу у вузькому литниковому каналі. Поверхня відлитої виробів характеризується дзеркальним блиском. Для зниження напруг у відлитої виробів, особливо у їх зовнішніх шарах, вироби рекомендується випалювати. Це запобігає утворенню тріщин. «Поверхня литтєвих виробів стає більш гладкою і блискучою, без розводів і "срібла", якщо литтєвий матеріал відгранульований і висушений з метою видалення слідів вологи. Розігріта і розм'якшена пластмаса знаходиться у циліндрі литтєвої машини досить тривалий час, оскільки циліндр загрузають сировиною для великої кількості виробів, тому метод лиття під тиском складніше застосовувати для реактопластів». [11, с31-32]

Екструзія (шприцювання, видавлювання). Це також поширений метод технологічної обробки термопластів. Він за принципом подібний до лиття під тиском. Твердий полімер (у вигляді порошку або зерен) завантажують у екструдер, розігрівають в циліндрі й у вигляді густої маси поступово видавлюють за допомогою шнека в сопло. Сопло може мати різноманітні профілі. Рухаючись через сопло поступово пластмаса охолоджується і затвердіває у вигляді профільних виробів.

Переробка термопластів безупинним видавлюванням дає змогу одержати стрижні, труби, жолоби, стрічки, листи (шириною до 1 м і більше), плівки, волокна і нитки, із яких потім виготовляють вироби. Наприклад нитки використовують для виготовлення пензлів і щіток.[12, с.56-58]

Екструзія з роздуванням. Сучасні екструзійні машини – це універсальні й автоматизовані агрегати. На них можливо виготовити не тільки вироби різних профілів, але також готові видувні вироби і плівки. Із таких машин комплектують системи з різними приймальними пристроями. Рукав роздувають гарячим повітрям (при 0,2—0,3 атм). Подібно цьому із

заготівель у формі трубок гарячим дуттям виробляють різноманітні ємності (сулії, флакони, каністри) та інші вироби. На першому етапі на екструдері витисканням виготовляють трубки заданого діаметру, а потім відрізки труб потрібної довжини поміщають у форми, складені з двох половин. Гарячим дуттям розплавлену масу формують у вироби. На бічних поверхнях таких виробів звичайно помітно де з'єднали рознімні частини форми. Шов (зварний) є лише в нижній частині виробу.[25]

Каландрування. Каландрування це одержання пластин, листів і плівок із деяких термопластів. Спочатку проводять вальцювання смоли з пластифікатором і барвником, а потім заготовку пропускають через каландр, який складається з декількох пар валів. Вали розміщені один над одним. Так виробляють, зокрема, плівковий пластикат для торб, клейонок, плащів і накидок із полівінілхлориду. Цей же спосіб застосовують для переробки сополімерів вінілхлориду, ударостійкі полістироли. Полівінілхлорид іншими методами обробити важко, тому що при перегріві можливе його розкладання. Готову плівку на приймальному пристрої розрізають на листи або змотують у рулони. Пластикат ПВХ у вигляді пасти на каландрах наносять на тканини. В результаті цього тканина стає водостійкою з гладкою блискучою або тисненою (із малюнками) поверхнею. Так виробляють матеріали для виготовлення взуття і кожгалантерейних виробів, для оббивки меблів та ін.[14, с.29]

Пневматичне формування. Ще одним способом формування виробів є вакуумне формування і видування. Він заснований на дії атмосферного або надлишкового тиску (1,5—5 атм) повітря чи іншого газу на розігріті заготівлі.[25]

Найбільш поширене вакуумне формування листових термопластів чому сприяє нескладний процес виготовлення та достатньо просте обладнання. Для цього лист термопласта притискається до форми (за допомогою затискної рамки) і прогрівається інфрачервоним опромінюванням

до розм'якшення, після цього між формою і листом створюється вакуум, і лист, який рівномірно обжимає форму, приймає її об'єм.[25]

Пневматичне формування з застосуванням надлишкового тиску (до 5 атм) дозволяє з листових термопластів одержувати вироби, у тому числі і великогабаритні, із чітким малюнком, ніж при вакуумному формуванні. Форма для пневматичного формування листів складається з матриці і камери для газу, який давить на нагрітий лист. У залежності від конфігурації продукту іноді суміщають вакуум і тиск. Після того як форму розбирають край виробу обрізають. При цьому відходи досягають до 15—20% маси листової заготівлі. Застосування вимірного листа може знизити відходи.[5, с.252]

Цей спосіб формування дозволяє виробляти з листового вініпласту, ударостійкого полістиролу і сополімерів стиролу вироби і деталі, які мають великий попит: фотокювети, ванни, раковини, корпуси ящиків, валіз, обшивку стінок і дверей холодильників, а також хлібниці, сухарниці й інші різні вироби з листів органічного скла.[5, с.252]

Гаряче штампування. Цим методом виготовляють з листових термопластів чисельні побутові вироби нескладної форми. Так, із целулоїду гарячим штампуванням одержують різноманітні галантерейні вироби (мильниці, футляри для окулярів і зубних щіток). Подібним шляхом переробляють листовий поліметилметакрилат. Для цього пластмаси прогрівається на плитах, притискається до матриці, а потім виробляється пуансоном. Вироби в штампах охолоджують стиснутим повітрям. Зайву частину листа обрубують за контуром форми виробу і після штампування обробляють. Вироби можна охолоджувати зануренням у холодну воду. Метод підходить лише для виробів простої форми. Суттєвим недоліком його є досить швидке стомлення і деформація формувального устаткування (штампа). Ряд продуктів масового попиту виготовляють на спеціальних автоматах. Так, на штампувальному автоматі виробляють тару для деяких харчових продуктів (із вініпластової плівки товщиною 0,3—0,5 мм).[6, с.247]

Гаряче пресування. Формування виробів пресуванням використовують здебільшого для переробки фенопластів, амінопластів та інших термореактивних пластмас. Пресувальні матеріали завантажують у прес-форму дозатором або у вигляді таблеток. Прес-форма розігрівається парою або електрикою до температури 160—185°C. При такій температурі і під тиском 150—350 кгс/см² відбувається пресування. Найчастіше застосовують так зване пряме пресування. Так одержують вироби простої форми, як правило з розширенням догори. Формування й твердіння виробів відбувається в гарячій металевій прес-формі, яка складається з двох частин: нижньої — матриці і верхньої — пуансона. Нагрітий прес-порошок розм'якшується і під тиском заповнює об'єм прес-форми, що залишається нагрітою і замкнутою до повного затвердіння прес-матеріалу. Прес-форми під пресом витримують протягом декількох хвилин (із розрахунку від 20 с до 1 хв на 1 мм товщини виробу). За цей час смола прес-порошку переходить із стадії А в стадію С. Після цього пресформу відкривають і виймають сформований гарячий виріб, який вже не розм'якшується.[7, с.312]

Механічна обробка. Вироби після пресування, лиття або іншого процесу формування одержують, як правило, із задирками (гратом) і литниками, які треба видалити. Грат у вигляді затверділих плівок, рубців пластмаси з'являються на виробах переважно внаслідок нецільності з'єднання складових частин прес-форми. Видалення грата, залишків литника, зачистка подряпин і нерівностей проводять на шліфувальних верстатах. Крім цього, частину виробів виготовляють вирубним штампуванням з листових пластиків (зокрема, шаруватих) на спеціальних штампах.[7, с.257]

Переробка спіканням. Спікання порошоків пластмас найбільш часто використовують при переробці фторопластів і утворенні антикорозійних покриттів на металевих деталях певних виробів методами вогняного або вихрового напилювання. Наприклад виготовляють сковороди з антипригарним фторопластовим покриттям[9, с.50-53]

Зварювання і склеювання. Зварювання і склеювання застосовують при виготовленні виробів найчастіше усього з листів і плівок. Зварювальні і клейові способи сполучення пластмасових деталей успішно використовують при виготовленні тари й упаковки, плащів і накидок із плівки, при монтажі трубопроводів та ін. Зварювання деталей із термопластів однакових або близьких за хімічною природою проводять різними методами під гарячим пресом або роликом, розігрітим газом, струмом високої частоти, гарячими інструментами й ін. При цьому склеювати можна як подібні, так і різні полімерні матеріали. Міцність склеювання залежить від виду клею і характеру склеюваних поверхонь (шорсткості та ін.). Склеюють деталі за допомогою клеїв або відповідних органічних розчинників, яким збризкують поверхні деталей, які підлягають склеюванню.[9, с.50-53]

Декорування. Для ряду виробів застосовують двоколірне лиття, а також декорування їхньої поверхні гравіюванням, гарячим тисненням, розфарбовуванням, металізацією.[15]

Переробка пластику — цей процес починається із вилучення викидів пластмаси, а потім сортування і переробка у товари широкого попиту. В природі дуже мало мікроорганізмів, які здатні розкласти пластмаси. Тому щороку приблизно вісім мільйонів тон пластикових викидів потрапляють у світовий океан. Отже дуже важливі загальні зусилля по зменшенню частки пластмас у відходах. Переробка пластику допомагає зменшити високий рівень забруднення природи викидами пластику. Для переробки викиди пластикових виробів по можливості сортують в залежності від типів полімерів, потім подрібнюють та переплавляють на гранули. Гранули пластику можна перевозити та використовувати для виготовлення будь-яких предметів, наприклад, пластикових стільців і столів. М'які типи пластику, такі як поліетиленові плівки та мішки, також переробляються. З 1970-х років створений замкнений цикл переробки. Це примножило виробництво деяких пластикових виробів. Що стало вигідним у порівнянні з другими викидами. Якщо порівняти вартість від переробки металів, із

переробкою скла, утилізація пластикових полімерів часто ще більш складна через низьку щільність і малу вартість. При утилізації пластмас також безліч технічних перешкод, які потрібно подолати. Якщо сплавляти разом різні типи пластику, то виробок буде застигати, розділеним на шари різних пластиків. На межі розподілу фаз виникають структурні послаблення в матеріалі, це викликає розтріскування виробів. Суміші полімерів можуть бути обмежено корисними. Такі якості виявляють дві дуже поширені у виробництві пластмаси: поліпропілен і поліетилен. Це обмежує можливість їх переробки. Останнім часом почали використовувати такі блок-сополімери. Їх називають «молекулярні сітки» або «макромолекулярний флюс». Так обминають труднощі, пов'язані з поділом фаз в процесі переробки. Ще одна перешкода для переробки — це широке використання барвників, наповнювачів та інших домішок у пластмасах. Відсоток пластику, який може бути повністю перероблений, може бути збільшеним, якщо виробники запованих товарів зменшать змішування пакувальних матеріалів та відмовляться від домішок.. Використання біорозкладаваного пластику зростає. [30]

Процеси, які супутні переробці.

Перед переробкою, більшість викидів пластмаси сортують відповідно до їх коду ідентифікації. У минулому для пластику, придатного для переробки, застосовували код ідентифікації смоли. Цей метод класифікації полімерів був розроблений товариством промисловості пластмас в 1988 році. Поліетилентерефталат, який часто називають ПЕТ (від англ. скорочення PET), наприклад, має код смоли № 1. Більшість переробників пластику на даний момент не працюють із кодами; вони використовують автоматичні сортувальні системи для розпізнавання типу пластику. Переробка починалась від ручного збору і візуального сортування пластикових матеріалів; потім розробили механізовані процеси автоматизації, які включають подрібнення, просіювання, сортування по густині матеріалу (у повітрі, у воді та інших розчинниках). Застосовують також магнітну сепарацію, а також складні

технології спектрофотометричного розділення, наприклад, УФ/ВС, ІЧ, лазерів і т. д. Деяку пластикову продукцію також попередньо перед переробкою розділяють за кольорами. Пластикову вторинну сировину подрібнюють. Потім від подрібнених фрагментів вилучають домішки, наприклад паперові етикетки. Отриманий пластик переплавляють пресують у гранули, які потім використовуються для виробництва інших товарів.[15]

Температурна деполімеризація

Температурна деполімеризація є зворотнім процесом щодо синтезу полімерів перетворення суміші полімерів у нафту. Термічну деполімеризацію можна використовувати практично до будь-якого полімеру, або їх суміші. Це можуть бути термореактивні матеріали, відходи виробництва покриттів із «вулканізованої гуми», «біополімери», пір'я та інші відходи сільського господарства. Як і природну нафту, отриману хімічну суміш речовин можна переробляти як на паливо, так і на виготовлення полімерів. Дослідна установка цього типу існує в Карфаген, Міссурі, Сполучені Штати Америки, в якій використовують відходи індичок як вихідний матеріал. [8, с.379-385]

Розділ 2

Переробка полімерів як вторинної сировини

2.1. Властивості полімерів

«**Полімербетон**» (полімерцемент, пластбетон, бетонополімер) - загальна назва групи нових типів бетонів, створених з метою ліквідації або зменшення недоліків цементного бетону, в яких мінеральне в'язке (цемент, силікат) частково або повністю замінюється полімерами, як правило це поліефірні смоли, рідше епоксидні. Також словосполучення: «полімербетон», є синонімом поняття архітектурний бетон. «Термін «архітектурний бетон» сформувався в професійному середовищі архітекторів для позначення будівельного матеріалу, з якого можна створювати закінчені архітектурні об'єкти».[27]

Основні типи полімербетонів

Полімербетон - 1. Бетони де сполучною є поліефірна смола (без участі цементу і води) 2. Бетони на основі полімерних сполучних (з присутністю цементу, але без участі води)

Полімербетон на поліефірної смоли - складається з мармурової крихти (на 85%), сполучного - поліефірної смоли (15%), модифікованих добавок і фарбувального пігменту. Цемент в даній рецептурі відсутній. Вироби зі штучного каменю (друга назва цього матеріалу) легкі, вологостійкі, (волопоглинання становить всього 0,2%, тобто практично відсутнє), ці вироби стійкі до коливання температур (від -50 до +60 градусів С).[27]

«**Полімерцементний бетон**» одержують за рецептурою: бетонну суміш додають в невеликих кількостях (5 ... 15% від маси цементу) полімер, добре сумісний з цементним тістом. Цьому відповідають водорозчинні олігомери, які затвердівають в при повільному твердінні бетону, можна використовувати водні дисперсії полімерів (полівінілацетату, синтетичних каучуків, акрилових полімерів і ін.). Полімерцементні розчини та бетони дуже відрізняються високою адгезією до більшості будівельних матеріалів. Вони мають низьку проникність для рідин, дуже високу зносостійкість і

ударну міцність. Використовують полімерцементні матеріали для виготовлення покриттів підлог промислових будівель, злітних смуг аеродромів, для зовнішньої і внутрішньої обробки по бетонних і цегляних поверхнях, а також для наклеювання керамічних, скляних і кам'яних плиток, пристрої резервуарів для води та нафтопродуктів.[27]

«Пластобетон» - різновид бетону, в якому замість мінерального в'язучого використані термореактивні полімери (епоксидні, поліефірні, фенолформальдегідні і ін.). Полімербетон одержують змішуванням полімерної основи і наповнювачів. Основа складається з розплаву полімеру, затверджувача і тонкомолотого мінерального наповнювача. Наповнювач необхідний для зменшення вкладу полімеру і покращення властивостей полімербетону. Тверднуть полімербетони при кімнатній температурі протягом 12 ... 24 год, а при нагріванні - ще швидше. Найголовніша властивість пластобетону - це хімічна стійкість до кислотного і лужного середовища. Пластобетон має високу міцність ($Y_{сж} = 60 \dots 100$ МПа, $Y_{Ізг} \sim 20 \dots 40$ МПа), щільність, зносостійкість і високу адгезію. Але пластобетон характеризується підвищеною деформацією і малою термостійкістю. Вартість полімербетонів набагато вища за вартість звичайного бетону, але їх широко впроваджують в будівництво для виготовлення захисних покриттів і вироблення конструкцій, які працюють в умовах хімічних агресивних середовищ (хімічні та харчові підприємства), ремонту кам'яних і бетонних елементів (відновлення поверхні, заповнення тріщин і т. п.).[27]

«Бетонополімер» - представляє собою бетон, просочений після затвердіння мономерами або рідкими олігомерами, які після відповідної обробки (наприклад, нагрівання) переходять в тверді полімери, що заповнюють пори і дефекти бетону. В результаті цього різко підвищується міцність бетону ($Y_{сж}$ ДО 100 МПа і більше) і його морозостійкість і зносостійкість. Бетонополімер практично водонепроникний. Для одержання бетонополімера в основному застосовують стирол і метилметакрилат, які полімеризуються в бетоні в полістирол і поліметилметакрилат.[24]

Полімерні зв'язуючі

Терморективні полімерні матеріали, які використовують в будівництві як сполучні між фазами. Найчастіше це в'язкі рідини не зовсім правильно називають «смолами». «У хімічній технології ці продукти часткової полімеризації (з молекулярною масою в межах 100 ... 1000), що мають лінійну будову молекул і здатні до подальшого укрупнення, отримали назву олігомерів. До терморективних олігомерного сполучною відносяться, наприклад, епоксидні і поліефірні смоли, оліфи, каучуки в суміші з вулканізатором і т. п.»[19, с.378]

Залежно від агрегатного (фізичного) стану полімерні зв'язуючі можуть бути:

грузлими рідинами: олігомерні (епоксидні, поліефірні та ін.) і мономерні (фурфурольні, фурфуролацетоновий і ін.) сполучні;

водними дисперсіями полімерів (латекси синтетичних каучуків, полівінілацетатна і поліакрилатна дисперсії і ін.);

порошками і блоковими продуктами (гранули, листи, плівки): поліетилен, полістирол, полівінілхлорид, поліметилметакрилат.

В залежності від методу синтезу один і той самий полімер може мати різний анаеробний стан. Наприклад, полістирол може бути у вигляді гранул, тонкозернистого порошку, розчину в органічних розчинниках і водної дисперсії.[19, с.378]

Найбільш зручними для одержання полімерцементних матеріалів є водні дисперсії полімерів і водорозчинні порошки полімерів. Для одержання полімербетонів і полімеррозчинів використовують рідкотекучі олігомери і мономери, рідше для цієї мети використовують водні дисперсії полімерів.

У порівнянні з цементними бетонами, полімерні і полімерцементні бетони мають більшу міцність на розтягнення, меншу крихкість. У них більш висока водонепроникність, морозостійкість, опір стиранню, стійкість до дії агресивних рідин і газів.[19, с.378]

Виявляється, що додаток до смол дисперсних наповнювачів більше 5% різко знижує їх власні властивості (в залежності від ступеня наповнення). Пластоцементи взагалі не можна використовувати як композити для тих деталей, що знаходяться під навантаженням. Вартість пластоцементів значно вище ніж вартість неорганічних цементних сумішей, що визначає їх вузьку спеціалізацію.[20, с.254]

Полімербетон ще називають «штучний камінь» через його міцність і зовнішню схожість. Його використовують для герметизації резервуарів, шпаклівки, ґрунтовки, при виготовленні наливних підлог, для вирівнювання нерівностей і дефектів в металевих виробках, у виробництві меблів і як будівельний матеріал.[24]

Виробники верстатів, які мають велику вагу використовують полімербетон для виготовлення станин, рам, порталів верстатів і ін., Він має величину логарифмічного загасання в 10 разів вище, ніж чавун. Унікальність демпфірування і жорсткості цього матеріалу, малої маси (в 3-5 разів у порівнянні зі сталлю), роблять його передовим на ринку машинобудування.[27]

Розчини та бетони, модифіковані полімерами

Розчин і бетон, на основі портландцементу, використовують в усьому світі як будівельний матеріал вже біля двох століть. Однак ці будівельні матеріали мають певні недоліки, такі, як уповільнене твердіння, низька міцність при вигині, велика кількість тріщин при висиханні і невисока хімічна стійкість. Для усунення цих недоліків пробують застосовувати полімери. Одним з таких прикладів є створення модифікованого полімерами розчину «полімерцементу» або бетону. Для цього застосовують його виготовлення до звичайного цементного розчину або бетону додають полімерні добавки, це можуть бути латекси, порошкоподібні емульсії, водорозчинні полімери, рідкі смоли і мономери. Вихідні суміші модифіковані полімером, мають монолітну структуру, в якій органічна

полімерна основа і матриця цементного гелю при змішуванні гомогенізуються. Властивості розчину і бетону, модифікованого полімером, визначаються такою спільною основою. У системах, модифікованих латексом, порошковими емульсіями і водорозчинними полімерами, утворюється дренаж води з даних систем при гідратації цементу. Це призводить до утворення плівки або мембрани. У системах, модифікованих рідкими смолами і мономерами, добавка води стимулює гідратацію цементу і полімеризацію рідких смол або мономерів.[4, с58]

Перший патент на застосування полімерцементу був виданий Крессон в 1923 р. Він стосується матеріалу для покриттів з природними каучуковими латексу, при цьому запатентований цемент був використаний в якості основи. Перший патент такої системи, модифікованої полімерним латексом, був опублікований Лефебр в 1924 р. Мабуть, він - перший дослідник, який мав намір створити розчини і бетон, модифіковані латексом, використовуючи природні каучукові латекси, шляхом підбору складу при змішуванні. Цей патент важливий з історичної точки зору. Подібна ідея була запатентована Кірпатріком в 1925 р 20-е і 30-е роки були розроблені фарби та штукатурки, модифіковані полімерами, з використанням природних каучукових латексів.

З іншого боку, в 1932 р був виданий патент Бонду, який вперше запропонував використовувати синтетичні каучукові латекси для систем, модифікованих полімерами. «У 1933 р був виданий патент Родвелл, який першим застосував латекси синтетичних смол, включаючи полівініл-ацетатні, для модифікованих систем. Іншими словами, 1930-і роки стали поворотною точкою в використанні латексів в якості модифікаторів цементу (від природних каучукових латексів до латексів синтетичного каучуку або смол)».[10, с.69-74]

З 1940-х років були відомі публікації патентів на системи, які модифіковані полімером, з включенням таких синтетичних латексів, як латекси поліхлоропренового каучуку (неопрен) і поліакріл-ефірні латекси. Для практичного застосування були розроблені і впроваджені розчини та

бетони, модифіковані полівінілацетатом. З кінця 40-х років з модифікованих полімерами розчинів та бетонів стали виготовляти покриття палуб кораблів, настили мостів, мостових підлог, а також як антикорозійне покриття. «У Великобританії Гріффітс і Стівенс були проведені дослідження по використанню систем, модифікованих природним каучуком. У той же час велику зацікавленість викликало використання синтетичних каучуків в модифікованих полімерами системах. У 1953 р Гейст і ін. Опублікували детальне дослідження про розчини, модифіковані полівінілацетатом, і внесли ряд цінних пропозицій щодо розвитку модифікованих полімерами систем».[10, с.69-74]

Властивості ПЕТ

ПЕТ (або ПЕТФ, поліетилентерефталат) - це термопластичний полімер, який є найбільш поширеним серед поліефірів. ПЕТ матеріал володіє прозорістю, високою міцністю, хорошою пластичністю (причому в нагрітому стані, і в холодному), хімічною стійкістю. Даний матеріал піддається обробці свердлінням, пилянням, фрезеруванням. Всі свої характеристики ПЕТ матеріал зберігає і при низьких температурах, до -40, і при високих, до +75 градусів.[29, с.180]

«Поліетилентерефталат - ПЕТ, ПЕТФ (PET, валокс, ULTRADUR, CELANEX, RYNITE) - це лінійний термопластичний поліефір, який має широке комерційне застосування в вигляді синтетичного волокна, а також у вигляді плівок і виробів, що виготовляються з ПЕТ-матеріалу екструзією і литтям під тиском».[23]

Основні типи складних поліефірів або аналогів ПЕТ матеріалу

PBT - Полібутилентерефталат (ПБТ)

Властивості: Кристалічний, $T_c = 45 - 60$ оС, $T_{пл} = 190 - 250$ оС

PC - Полікарбонат (ПК). аморфний

Властивості: $T_c = 140 - 155$ оС, $T_{пл} = 220 - 240$ оС

PC-NT - Термостійкий полікарбонат, сополікарбонат на основі бісфенолу А і бісфенолу ТМС

Властивості: Аморфний, $T_c = 160 - 220$ оС (для сополимера)

PAR - Поліарілат (ПАР)

Властивості: Аморфний, $T_c = 193$ оС

РТТ - Політриметилентерефталат

Властивості: Кристалічний, $T_c = 45 - 75$ оС, $T_{пл} = 225 - 228$ оС

РСТ - Поліціклогександиметилентерефталат, поліефір РСТ

Властивості: Кристалічний, $T_c = 69 - 98$ оС, $T_{пл} = 281 - 287$ оС

РСТА - Поліціклогександиметилентерефталат-кислота, сополіефір РСТА

Властивості: Аморфний або кристалічний, $T_c = 88 - 98$ оС, $T_{пл} = 279 - 281$ оС

ТРЕ-Е - Поліефірний термопластичний еластомер, поліефір-ефірний сополимер

Властивості: Кристалічний, $T_c = -75 - +25$ оС, $T_{пл} = 150 - 223$ оС

РЕС - Поліефіркарбонат, сополимер полікарбонату і поліефіру

Властивості: Аморфний

РСТГ - Поліціклогександиметилентерефталатгліколь

Властивості: сополіефір РСТГ. Аморфний, $T_c = 82 - 84$ оС, $T_{пл} = 222 - 225$ оС.

РЕН - Поліетіленнафталат.

Властивості: Кристалічний, $T_c = 120$ оС, $T_{пл} = 270$ оС

РЕТ - Поліетилентерефталат (ПЕТ)

Властивості: Аморфний або кристалічний, $T_c = 67 - 98$ оС, $T_{пл} = 225 - 275$ оС

РЕТГ - Поліетилентерефталатгліколь (ПЕТГ)

Властивості: Аморфний, $T_c = 80$ оС

T_c - температура склування, $T_{пл}$ - температура плавлення.[23]

Всі дані матеріали відносяться до класу складних поліефірів «Polyester» і не мають відношення до простих поліефірів «Polyether». Як правило використовуючи слово «поліефіри» мають на увазі матеріали на

основі PBT, PET матеріалу і їх суміші, рідше мають на увазі PCT, PCTA, PCTG і PETG, PPT, PEN. Такі полімери як: PAR, PC, PC-НІ, TPE-E зазвичай до полієфіру не відносять.[23]

Детальніше про поліетилентерефталат

Виробництво ПЕТ

Сировиною для виробництва ПЕТФ (ПЕТ матеріал) зазвичай служить диметилловий ефір терефталевої кислоти з етиленгліколем. Отримують поліетилентерефталат поліконденсацією терефталевої кислоти (безбарвні кристали) або її диметилового ефіру з етиленгліколем по періодичній або безперервній схемі в дві стадії. За техніко-економічними показниками перевагу має безперервний процес одержання ПЕТ з кислоти і етиленгліколю. Етерифікацію кислоти етиленгліколем (молярне співвідношення компонентів від 1: 1,2 до 1: 1,5) проводять при 240-270°C і тиску 0,1-0,2МПа.[18, с.96]

Зазвичай ПЕТ матеріал з більш низькою молекулярною масою (M - 20 000) застосовується для виготовлення волокон; в інших додатках використовується матеріал з вищою молекулярною масою.

Отриману суміш біс- (2-гідроксіетил) терефталату з його олігомерами піддають поліконденсації в декількох послідовно розташованих апаратах, які мають мішалки, при поступовому підвищенні температури від 270 до 300°C і зниженні тиску від 6600 до 66 Па.[17, с. 55]

Після завершення процесу розплав поліетилентерефталату витискується з апарата, охолоджується і гранулюється або направляється на формування волокна. Матуючі агенти (TiO₂), барвники, інертні наповнювачі, антипірени, термо- і світлостабілізатори і інші домішки вводять під час синтезу або в отриманий розплав поліетилентерефталату.[17, с.55]

Регулярність будови полімерного ланцюга підвищує здатність до кристалізації, яка в значній мірі визначає механічні властивості. Фенільна група в основному ланцюзі додає жорсткість скелету і підвищує температуру склування і температуру плавлення. Хімічна стійкість ПЕТ близька до такої у

поліамідів, і він проявляє дуже хороші бар'єрні властивості. ПЕТ може існувати в аморфному або кристалічному станах, причому ступінь кристалічності визначається термічної передісторією ПЕТ матеріалу.[16, с.112]

При швидкому охолодженні ПЕТ аморфний і прозорий, при повільному - кристалічний (до 50%).

Товарний ПЕТ матеріал випускається зазвичай у вигляді грануляту з розміром гранул 2-4 міліметра.

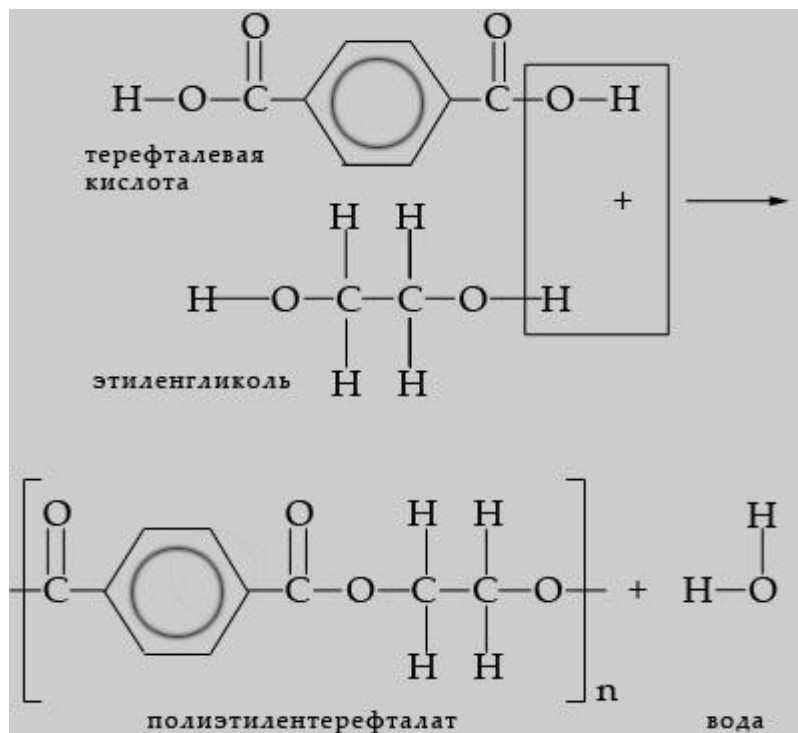


Рис. 1. Одержання поліетилентерефталату

Характеристики ПЕТ

«ПЕТ матеріал має високу хімічну стійкість до бензину, масел, жирів, спиртів, ефіру, розбавлених кислот і лугів. Поліетилентерефталат не розчинний у воді і багатьох органічних розчинниках, розчинний лише при 40-150°C. Зв'язується з фенолами і їх алкіл- і хлорзамещеними, аніліні бензиловий спирт, хлороформі, піридині, дихлоруксусной і хлорсульфонової кислотах та ін .. Нестійкий до кетонів, сильних кислот і лугів. Має підвищену стійкість до дії водяної пари».[28, с.22-26]

«Аморфний поліетилентерефталат - твердий прозорий з сірувато-жовтуватим відтінком, кристалічний - твердий, непрозорий, безбарвний. Відрізняється низьким коефіцієнтом тертя (в тому числі і для марок, що містять скловолокно). Термодеструкція ПЕТ має місце в температурному діапазоні 290-310 °С. Деструкція відбувається статистично уздовж полімерного ланцюга; основними летючими продуктами є терефталева кислота, оцтовий альдегід і монооксид вуглецю. При 900 °С генерується велика кількість різноманітних вуглеводнів; в основному летючі продукти складаються з діоксиду вуглецю, монооксиду вуглецю і метану. Для запобігання окислення ПЕТ під час переробки можна використовувати широкий ряд антиоксидантів».[26, с.440-444]

Таблиця 1

Характеристика ПЕТ

Коефіцієнт теплового розширення (розплав)	$6,55 \times 10^{-4}$
Стисливість (розплав), Мпа	$6,99 \times 10^6$
Щільність, г / см ³ : аморфний, кристалічний	1,335; 1,420
Діелектрична постійна (23 °С, 1 кГц)	3,25
Відносне подовження при розриві,%	12-55
Температура склування, аморфний, кристалічний	67, 81
Температура плавлення, °С	250-265
Температура розкладання	350°С
Показник заломлення (лінія Na): аморфний, кристалічний	1,576, 1,640
Межа міцності при розтягуванні, МПа	172
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	$1,41 \times 10^4$
Вологопоглинання ПЕТ	0,3%

Допустима залишкова волога ПЕТ	0,02%
Морозостійкість, до	-50 ⁰ С

Застосування ПЕТ

Для переробки поліетилентерефталату використовують такі способи: лиття під тиском, екструзію, формування. Волокна і тонкі плівки з ПЕТ виготовляють екструзією з охолодженням при кімнатній температурі. Ступінь кристалічності може бути відрегульована відпалом при деякій температурі між температурами склування T_c і плавлення $T_{пл}$; максимальна швидкість кристалізації досягається при -170 град. С.

Методом лиття під тиском з ПЕТ матеріалу виготовляють в основному преформи для ПЕТ-пляшок. Для цього часто використовують традиційну схему лиття пластмас: термопластавтомат + ливарна форма. Використовують спеціальні комплекси для виробництва ПЕТ-преформ, які мають все необхідне для швидкого виготовлення виробів: швидкісний ТПА, складну прес форму, холодильники, систему роботів.

«ПЕТ знаходить різні застосування завдяки широкому спектру властивостей, а також можливості управляти його кристалічністю. Основне застосування пов'язано з виготовленням ПЕТ-тари, зокрема пляшок для газованих напоїв, оскільки ПЕТ володіє гарними бар'єрними властивостями. В цьому випадку аморфний ПЕТ піддається двоосному розтягуванню вище T_c , для створення кристалічності».[22, с.158-161]

Інші області застосування ПЕТ – це текстильні волокна, електрична ізоляція і вироби, виготовлені роздувним формуванням. Для багатьох застосувань кращими властивостями володіють сополімери ПЕТ.

Приклади виробів з ПЕТ: деталі кузовів автомобілів; корпусів швейних машин; ручки електричних і газових плит; деталі двигунів, насосів, компресорів; деталі електротехнічного призначення; різні роз'єми; вироби

медичного призначення; упаковка з ПЕТ; ПЕТ-преформи та багато іншого. У таких виробках, як пляшки для газованих напоїв, використовуються суміші ПЕТ з «поліетіленнафталатом» (ПЕН). ПЕН більш дорогий матеріал, але він повільніше кристалізується і має менш виражені ефекти старіння.[22, с.158-161]

Вторинна переробка ПЕТ

До недавнього часу, отримувати вторинну ПЕТ-сировину було дуже складно. Існуючі технології та обладнання для рециклінгу поліетилентерефталату були технічно недосконалі і збиткові. Однак, утилізація ПЕТ-продукції також пов'язана з серйозними затратами і забрудненням природи. Це змусило фахівців шукати більш дешеві способи одержання вторинної ПЕТ-сировини. На сьогоднішній час створені і успішно працюють недорогі лінії для переробки ПЕТ. [21, с.115]

Забруднені викиди, що містять, як правило, ПЕТ-пляшки, збирають, сортують вручну або автоматично і направляють на ділянку дроблення. Забруднена ПЕТ-подріблена проходить кілька контурів мийки, потім відокремлюють домішки і висушують. Далі отримані ПЕТ-пластівці (флекси) можна гранулювати, або переробляти в негранульованому вигляді. Вторинний ПЕТ-матеріал високої якості можна використовувати без обмежень. Багато виробників ПЕТ-преформ з успіхом використовують вторинну сировину в своєму виробництві.[21, с.116]

«Однак і в нових технологіях існують деякі вади. Наприклад, речовини, за допомогою яких приклеюють етикетки, можуть при переробці викликати знебарвлення і втрату прозорості матеріалу, а залишкова волога здатна викликати деструкцію ПЕТ. У свою чергу, продукти розкладання викликають пожовтіння пластика і змінюють його механічні властивості. Крім того, було встановлено, що ПЕТ можна піддавати піролізу для одержання активованого вугілля».[24]

Ще однією проблемою, є тенденція ПЕТ до мимовільної кристалізації з плином часу, тобто «старіння». Це призводить до зміни властивостей пластику, що може викликати зміну розмірів виробу (усадку і викривлення).

Проте, існує потужний ринок вторинного ПЕТ. Кілька компаній спеціалізуються на купівлі і продажу відходів і готової вторсировини ПЕТ.[25]

2.2 Технологія полімербетон

«Перший етап технології полімербетон - підготовка сировинних компонентів. Вологість наповнювачів і заповнювачів полімербетон повинна бути не більше 0,5 ...1 %. Це пояснюється тим, що міцність та інші властивості полімербетон (5) різко падають при використанні вологого заповнювача: найтонший шар води на частинках наповнювача погіршує твердіння полімерного в'язучого і знижує його адгезію до них. Тому заповнювачі і наповнювачі сушать в барабанних сушарках при температурі 80...110°C і обов'язково охолоджують перед дозуванням до нормальної температури.

В якості наповнювача використовують тонкомолотий андезит 0,5 м²/г), а також різні, в тому числі і кварцові, наповнювачі, але з обов'язковою модифікацією їх поверхні».[27]

Синтетичні смоли і отверджувачі перед вживанням доводять до необхідної в'язкості нагріванням або введенням розчинників. Наприклад, бензосульфоокислоту (БСК) нагрівають до плавлення (35...40eC) або розчиняють у спирті або ацетоні.[27]

Приготування «полімербетонних» і мастичних сумішей в невеликих кількостях проводять вручну або на лабораторних змішувачах. Для збільшення маси суміші використовують швидкохідні змішувачі; можна також використовувати стандартні розчино - бетонозмішувачі. Приміняють

кілька способів приготування полімербетонних сумішей, які відрізняються порядком змішування компонентів.[24]

Найбільш ефективно роздільне одержання суміші: «спочатку готується сполучна, а потім воно вводиться в підготовлену суміш заповнювачів. Сполучна готують у швидкохідних змішувачах (30...60 с). Готову суміш відразу ж завантажують в бетонозмішувач, де вже знаходяться попередньо перемішані і оброблені модифікуючі добавки (ПАР або невеликою кількістю сполучного) заповнювача. Тривалість перемішування заповнювачів зі сполучною 1,5...2 хв».

«Введення частини смоли (мономеру) в бетонозмішувач з заповнювачами має на меті створення на поверхні заповнювачів тонких плівок смоли. У цьому випадку при подальшому введенні сполучного заповнювач вже не буде адсорбувати смолу з сполучного і міцність контактних шарів зв'язуючого не знизиться, як це має місце при введенні сполучного в необроблений заповнювач».[25]

Двостадійне одержання суміші має ряд переваг: «скорочується загальна тривалість циклу перемішування і зменшується витрата смоли (мономеру); сполучна виходить більш однорідною за складом, і її можна підігріти або охолодити в процесі приготування з метою регулювання в'язкості і життєздатності, а також провести вакуумування для видалення втягнутого повітря і підвищення міцності».[25]

При виборі маси замісу необхідно пам'ятати малий термін життєздатності «полімербетонних» сумішей і обирати масу або об'єм замісу, виходячи з можливості укласти суміш на місце негайно після перемішування. В іншому випадку через велику кількість теплоти, що виділяється при змішуванні смоли і затверджувача, може відбутись швидкий саморозігрів суміші. Це викличе ще більше прискорення затвердіння смоли і передчасного схоплювання суміші.[24]

Внаслідок дуже високої в'язкості і клейкості «полімербетонних» сумішей вони потребують більш інтенсивних методів ущільнення

(підвищення частоти або амплітуди віброущільнення, використання пригруза), чим цементно-бетонні суміші.

Щоб безперешкодно знімати опалубку або виймати «полімербетонні» вироби з форм, використовують мастильні суміші. Так, при формуванні виробів з «полімербетону» на ФАМ застосовують мастило, що складається з (% по масі): емульсолу ПОВ(А) - 55...60; графітового порошку, сажі - 35...40 і води - 5...10. Для епоксидних «полімербетонів» використовують змазування лужними водними розчинами з наповнювачами.[24]

Полімербетон і мастики починають тверднути при звичайній температурі, але цей процес в таких умовах іноді триває досить довго - до 100...300 діб. Тому для пришвидшення процесу твердіння суміші використовують прогрівання полімербетону при температурі 80...100°C. Режим прогріву залежить від виду полімерної основи. Негативно впливає на твердіння полімербетона підвищення вологості навколишнього середовища.[27]

Твердіння полімербетону супроводжується усадкою виробів внаслідок перегрупування молекулярної структури полімера (укрупнення молекул і утворення просторових сітчастих зв'язків). У чистих полімерних зв'язуючих усадка досягає великих значень: 1...2% - для епоксидних смол, 7...9% - для поліефірних. Для зниження усадки вводять наповнювачі, це зменшує частку полімеру і зменшення об'єму полімербетону. Так у полімербетоні на поліефірних смолах усадка складає 0,3...0,5%, у полімербетоні на мономері ФА - 0,1 ...0,2, а у епоксидних полімербетон - 0,05...0,1 % (тобто величини нижчі, ніж у звичайних бетонів).[27]

«Для зниження витрати полімеру і підвищення механічних властивостей полімербетону використовують так звану каркасну технологію, сутність якої полягає в роздільному формуванні макро - і мікроструктурних елементів полімербетону з подальшим їх об'єднанням в єдину структуру».[27]

У відповідності з цією технологією гранули великого заповнювача попередньо обробляють сполучною (клеючою речовиною) і укладають у форму чи опалубку. В результаті твердіння речовини утворюється каркас майбутнього полімербетона під виглядом затверділого крупнопористого бетону. Витрата клеючих речовин становить 0,1...1,0% від маси заповнювача. В якості клеючої речовини можуть бути використані різні органічні (наприклад, латекси СК, ПВА дисперсія тощо) і неорганічні (рідке скло, цемент тощо) в'язучі. Порожнечі в утворився каркасі заповнюються полімерним сполучним оптимального складу. Для заповнення можна використовувати метод вакуумування або підвищеного тиску.[27]

«Каркасна технологія дозволяє знизити на 10.-15% витрати полімерного сполучного з забезпеченням підвищених фізико-механічних властивостей бетону. При формуванні полімербетону на легких пористих і порожнистих заповнювачах каркасна технологія виключає необхідність привантаження та інтенсивного віброущільнення суміші».[27]

Розділ 3

Експериментальна частина

Реактиви: ПЕТ відходи, пластикові пакети, сухий силікатний пісок, смола(бітум).

Обладнання: терези технічні (чутливість 0,01), ножиці, металічна емність, газовий пальник, термометр (0 – 350°C), штатив, затискач для чашки, фольга.

Хід експерименту – зважити:

- 1) 40 г ПЕТ (точність наважки 0,01 г);
- 2) відходи етилену (пластик) 30 г;
- 3) пісок 70 г;
- 4) смола (бітум) 30 г.

Хід роботи:

Наважку смоли помістити в чашку, закріпити в штативі затискачем, нагріти до плавлення на помірному вогні під витяжкою, обережно занурити термометр у фользі, виміряти температуру плавлення. Вилучити термометр. Додати наважку ПЕТ, перемішувати до однорідної маси, додати поступово поліетилен. На фольгу висипаємо пісок, виливаємо розплав, мішаємо до однорідної маси. В розплав розмістити термометр, знімаємо криву охолодження через 5 хв від температури плавлення до 60°C. Температура плавлення смоли 128 °C . Охолодження маси відбувається приблизно 40 хв. Одержаний полімербетон твердий, чорного кольору. Для вимірювання питомої ваги зразок полімербетону занурювали у мірний циліндр з водою, виміряли об'єм зразку, потім виважували з точністю до 0,01см³.

Об'єм = 320.3 см³, маса зразка 410 г , густина = $410 : 28 = 1,27$ г/см³

Склад полімер бетону: Бітум -17 %,пластик -17 %,ПЕТ -29%, пісок – 41%

Завдання, яке ми ставили: установити межу одержання однорідного (гомогенного) розплаву щодо вихідної маси бітуму та пластику (відходів поліетиленової упаковки). Така мета досліджень обумовлювалась тим, що найбільш дорогим компонентом є бітумна смола, а поліетиленові пластикові пакети є такими виробами, застосування яких вже заборонено в багатьох країнах, але вони ще довго будуть застосовуватись. Тому утилізація цих викидів є дуже актуальною.

В результаті проведених досліджень було виявлено, що мінімальний вміст бітумної смоли для одержання гомогенної маси становить 15 % (мас.) максимальний вміст поліетиленових викидів – 18% (мас). При порушенні цих меж гомогенну суміш отримати неможливо.

Визначено, що одержаний полімербетон міцно сполучається з асфальтовим покриттям і може застосовуватись для «ямкового» ремонту доріг.

Визначено, що одержання гомогенної суміші, тобто полімербетону можливо лише при дотриманні порядку введення компонентів – а саме: смола + ПЕТ + поліетилен + пісок.

Таблиця 2

Склад полімербетону

№	Маса								
	ПВТ		бітуму		поліетилену		піску		полімербетону
	г	%маси	г	%маси	г	%маси	г	%маси	г
1	40	23,5	30	17,6	30	17,6	70	44	170
2	30	22,7	30	22,7	12	9	60	45,4	172
3	40	21	20	10,5	60	31,5	70	36,8	не розчин
4	80	28	40	14	40	14	120	43	280
5	100	34	50	17	40	14	100	34	290

Висновки

1. Огляд літературних джерел показав, що викиди пластика складають вагомую частину побутових викидів і створюють екологічні проблеми як у водоймах так і на площах земель зайнятих ними.

2. В світі розвивається використання викидів пластика в багатьох галузях.

3. Пластикова складова частина для ремонту доріг знаходить більш високе використання в світовій практиці. Полімербетон міцно сполучається з асфальтовим покриттям і може застосовуватись для «ямкового» ремонту доріг.

Список використаних джерел

1. Постанова Кабінету Міністрів України від 16 березня 1999 р № 408 "Про систему збирання, сортування, транспортування, переробки та утилізації використаної тари (упаковки) і твердих побутових відходів"
2. Постанова Кабінету Міністрів України від 26 липня 2001 р. № 915 "Про впровадження системи збирання, сортування, транспортування, переробки та утилізації відходів як вторинної сировини" (Із змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 1069 (1069-2002-п) від PDF created with pdfFactory trial version www.pdffactory.com Шляхи підвищення потенціалу використання вторинних ресурсів 43 25.07.2002, № 1084 (1084-2002-п) від 26.07.2002, № 1844 (1844-2003-п) від 26.11.2003)
3. Постанова Верховної Ради України від 6 жовтня 2005 року № 2967-IV "Про стан виконання законодавства у сфері поводження з відходами в Україні та шляхи його вдосконалення" // Відомості Верховної Ради України. – 2005. – № 49. – С. 2602.
4. Булатов Г.А. Полиуретаны в современной технике. / Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1983. – 272 с.
5. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. - М.: Химия, 1989.– 252 с.
6. Бристон Дж. Х., Катан Л.Л. Полимерные плёнки. – М.: Химия, 1993. – с.346
7. Бялковска Н. Г, Боголюбов В.М // Проблеми поводження з твердими побутовими відходами в сільській місцевості – м. Київ Національний аграрний Університет 2005 – 367 с.
8. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А. Свойства волокнистых нефтесобирателей, полученных из отходов полистирола термообработкой водяным паром // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – №21. – С. 379-385.
9. Вихорев В.В. Твердые бытовые отходы (рынок – состояние, проблемы и перспективы) // Упаковка. – 2007. – № 1. – С. 50–53.

10. Киселева Т.В. Методы оценки и управление эколого-экономическими рисками как механизм обеспечения устойчивого развития эколого-экономической системы / Т.В. Киселева, В.Г. Михайлов // Системы управления и информационные технологии, 2012. – Т. 48. – № 2. – С. 69-74.

11. Киселева Т.В. Оценка основных подходов к определению состояния эколого-экономических систем / Т.В. Киселева, В.Г. Михайлов // Вестник Томского государственного педагогического университета, 2007. – № 9. – С. 31-32.

12. Кривошей В. М. Отходы упаковки в Украине (анализ нынешней ситуации и прогнозы на будущее) // Упаковка. – 2007. – № 5. – С. 56–58.

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

14. 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.

15. Теряева Т.Н. Технология получения и переработки литевых полимерных композиционных материалов конструкционного назначения на основе матриц различной природы: Автореф. дис. докт. техн. наук. – АлГТУ им. И.И. Ползунова, Барнаул, 2011.

16. Торнер Р.В., Акутин М.С. оборудование заводов по переработке пластмасс. – М.: Химия, 1986. – 400 с. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс: Пер. с нем./Под ред. В. А. Брагинского.— Л.: Химия, 1987. – 176 с.

17. 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 с.

18. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 268 с.

19. Резниченко Т.И., Подгорная Л.Ф. Расчет оборудования по производству и переработке полимерных материалов в примерах и задачах. – Харьков: ХГПУ, 1994. – 466 с.
20. Семчешов Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 433 с.
21. Шубов Л.Я., Ставровский М.Е., Шехирев Д.В. Технология отходов мегаполиса, технологические процессы в сервисе. – М., 2002. – 235 с.
22. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс: Пер. с нем./Под ред. В. А. Брагинского.— Л.: Химия, 1987. – 176 с.
23. Все о пластиках и полимерах [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://e-plastic.ru/spravochnik/materiali/pet/>
24. Всё о бетоне. Материалы, технологии, оборудование. [Электронный ресурс]– Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-74-2/99.htm>
25. Полимерные связующие [Электронный ресурс]– Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-96-polimerbeton/3.htm>
26. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів : підруч. для студентів ВНЗ / О. В. Суберляк, П. І. Баштанник ; М-во освіти і науки України. – 2-ге вид., доповн. – Львів : Растр-7, 2015. – 456 с. : іл. – Бібліогр.: с. 440-444
27. Полимербетон – сучасний інноваційний замітник звичайного бетону [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://stroyres.net/beton/polimerbeton/ponyatie-vidyi-proizvoditeli.html>
28. Пилунов Г.А. Переработка отходов полиэтилентерефталата / Г.А. Пилунов, З.А. Михитарова, Г.М. Цейтлин // Химическая промышленность. – 2001, № 6. – С. 22-26.
29. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л.: Химия, 1982. С. 178 – 214.

30. Митрофанов Р. Ю., Чистякова Ю. С., Севедин В. П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Твердые бытовые отходы. — 2006. — № 6.

Додаток А

КОДЕКС АКАДЕМІЧНОЇ ДОБРОЧЕСНОСТІ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ ХЕРСОНСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Я, Андріяш Вадим Віталійович, учасник(ця) освітнього процесу Херсонського державного університету, **УСВІДОМЛЮЮ**, що академічна доброчесність – це фундаментальна етична цінність усієї академічної спільноти світу.

ЗАЯВЛЯЮ, що у своїй освітній і науковій діяльності **ЗОБОВ'ЯЗУЮСЯ**:

– дотримуватися:

- вимог законодавства України та внутрішніх нормативних документів університету, зокрема Статуту Університету;
- принципів та правил академічної доброчесності;
- нульової толерантності до академічного плагіату;
- моральних норм та правил етичної поведінки;
- толерантного ставлення до інших;
- дотримуватися високого рівня культури спілкування;
 - надавати згоду на:
 - безпосередню перевірку курсових, кваліфікаційних робіт тощо на ознаки наявності академічного плагіату за допомогою спеціалізованих програмних продуктів;
 - оброблення, збереження й розміщення кваліфікаційних робіт у відкритому доступі в інституційному репозитарії;
 - використання робіт для перевірки на ознаки наявності академічного плагіату в інших роботах виключно з метою виявлення можливих ознак академічного плагіату;
 - самостійно виконувати навчальні завдання, завдання поточного й підсумкового контролю результатів навчання;
 - надавати достовірну інформацію щодо результатів власної навчальної (наукової, творчої) діяльності, використаних методик досліджень та джерел інформації;
 - не використовувати результати досліджень інших авторів без використання покликань на їхню роботу;
 - своєю діяльністю сприяти збереженню та примноженню традицій університету, формуванню його позитивного іміджу;
 - не чинити правопорушень і не сприяти їхньому скоєнню іншими особами;
 - підтримувати атмосферу довіри, взаємної відповідальності та співпраці в освітньому середовищі;
 - поважати честь, гідність та особисту недоторканність особи, незважаючи на її стать, вік, матеріальний стан, соціальне становище, расову належність, релігійні й політичні переконання;
 - не дискримінувати людей на підставі академічного статусу, а також за національною, расовою, статевою чи іншою належністю;
 - відповідально ставитися до своїх обов'язків, вчасно та сумлінно виконувати необхідні навчальні та науково-дослідницькі завдання;
 - запобігати виникненню у своїй діяльності конфлікту інтересів, зокрема не використовувати службових і родинних зв'язків з метою отримання нечесної переваги в навчальній, науковій і трудовій діяльності;
 - не брати участі в будь-якій діяльності, пов'язаній із обманом, нечесністю, списуванням, фабрикацією;
 - не підроблювати документи;
 - не поширювати неправдиву та компрометуючу інформацію про інших здобувачів вищої освіти, викладачів і співробітників;
 - не отримувати і не пропонувати винагород за несправедливе отримання будь-яких переваг або здійснення впливу на зміну отриманої академічної оцінки ;
 - не залякувати й не проявляти агресії та насильства проти інших, сексуальні домагання;
 - не завдавати шкоди матеріальним цінностям, матеріально-технічній базі університету та особистій власності інших студентів та/або працівників;
 - не використовувати без дозволу ректорату (деканату) символіки університету в заходах, не пов'язаних з діяльністю університету;
 - не здійснювати і не заохочувати будь-яких спроб, спрямованих на те, щоб за допомогою нечесних і негідних методів досягати власних корисних цілей;
 - не завдавати загрози власному здоров'ю або безпеці іншим студентам та/або працівникам.

УСВІДОМЛЮЮ, що відповідно до чинного законодавства у разі недотримання Кодексу академічної доброчесності буду нести академічну та/або інші види відповідальності й до мене можуть бути застосовані заходи дисциплінарного характеру за порушення принципів академічної доброчесності.

(підпис)

Андріяш Вадим