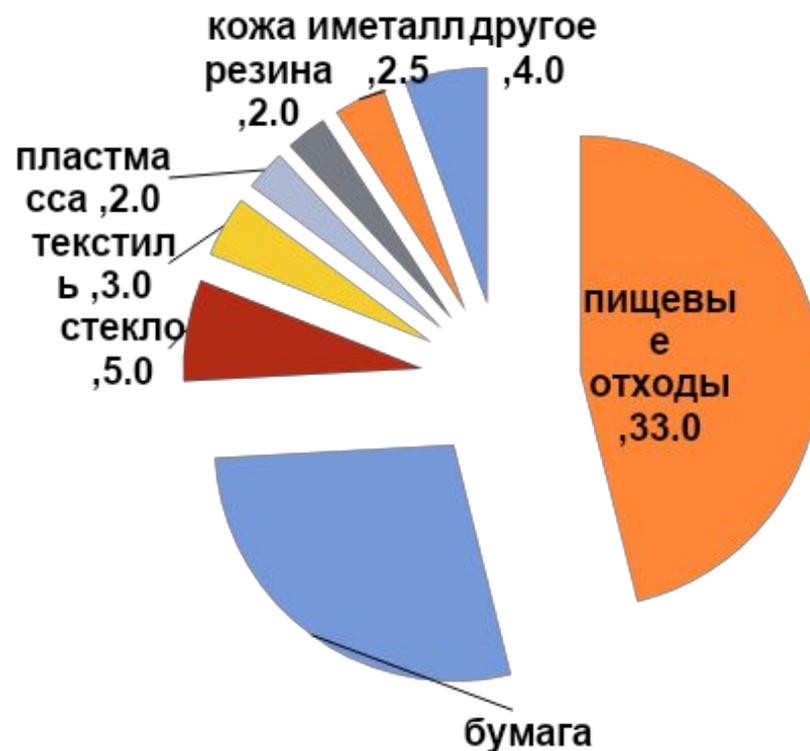


# Обращение с отходами

ПЕРЕРАБОТКА КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ЧАСТЬ 2

- Полимеры составляют до 8% по массе, и около 20% по объему от ТКО
- 40% полимеров – это упаковочные материалы



# Стимулы для использования полимеров

---

- Низкая стоимость
- Разнообразнейшие свойства в зависимости от типа полимера или их комбинации
- 10-12 основных типов пластмасс, многослойные и композитные конструкции
- Можно модифицировать свойства путем добавки присадок, наполнителей, пигментов, антиоксидантов, антипиренов
- Малый вес, облегчение логистики



# Основные факторы, определяющие возможность развития переработки полимеров

---

- 1. Стабильный источник поставок отходов (в т.ч. бесперебойный сбор и сортировка)
- 2. Экономичный (по затратам), надежный и ресурсосберегающий способ переработки
- 3. Конечное использование вторичного продукта – приемлемая рыночная стоимость и доверие потребителя (по качеству)

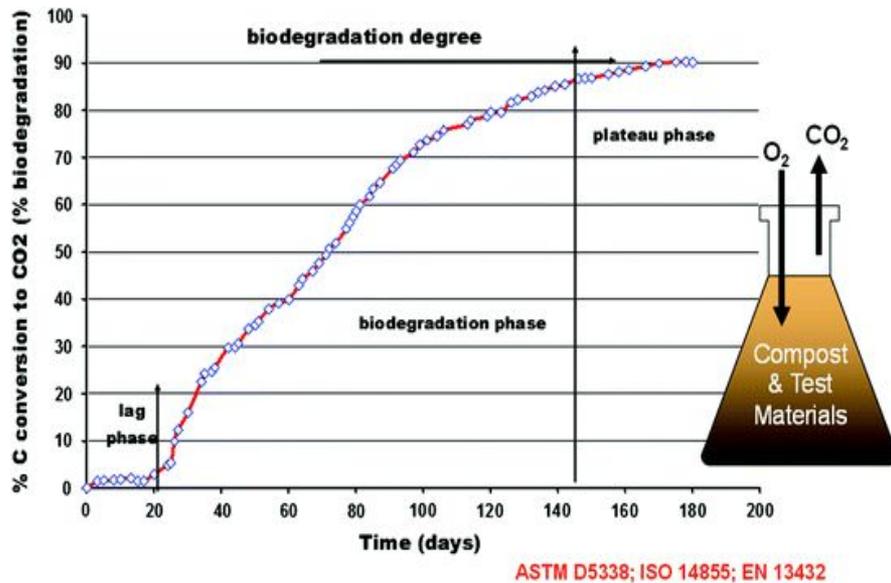


# Биоразлагаемые пластики

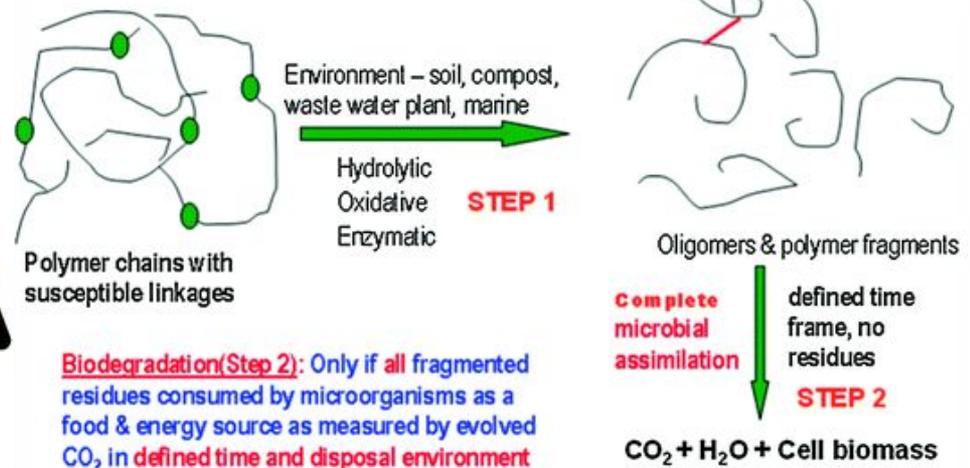
Фрагментация,  
абиотические процессы

- Оксо- ; гидро-; хемо-
- Фото-разлагаемые

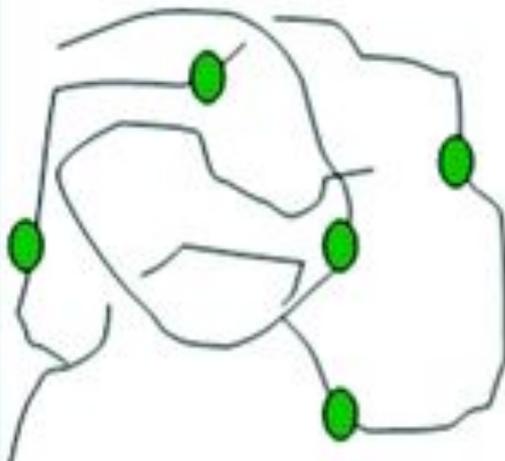
- Полное разложение материала микроорганизмами (до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в определённой среде (аэробной/анаэробной/морской)



Can the microorganisms in the target disposal system (composting, soil, anaerobic digester) assimilate/utilize the carbon substrate as food source completely and in a short defined time period?



Могут ли микроорганизмы в конечном месте удаления отходов (компост, почва, метантенк) использовать полностью данный углеродный субстрат как источник питания и за определенный небольшой период времени?



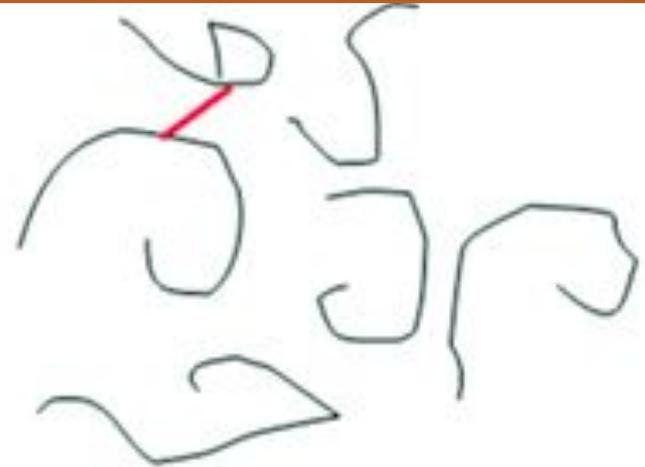
Полимеры со связями чувствительными к воздействию микроорганизмов

Среда – почва, компост, очистные сооружения, морская среда



Гидролитические  
Окислительные  
Ферментные  
процессы

**STEP 1**



Олигомеры и фрагменты полимеров

**Полная  
микробная  
ассимиляция**

Определенное  
время,  
нет остатков



**STEP 2**

**CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + Cell biomass**

**Биоразложение полимеров (2 Этап):** Если все фрагментированные остатки потребляются микроорганизмами как источник питания и энергии путем измерения CO<sub>2</sub> в определенное время и в определенной среде

# Маркировка полимеров



## 1 / ПЭТ / PET – Полиэтилентерефталат

Полиэстер, бутылки для напитков и бытовой химии, упаковка для продуктов.



## 2 / ПНД / HDPE / PE-HD / PE – Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)

Пластиковые бутылки от продуктов и бытовой химии, мусорные контейнеры, пакеты.



## 3 / ПВХ / PVC – Поливинилхлорид

Оконные рамы, упаковки от продуктов, бутылки для химических продуктов, покрытия для полов.



## 4 / ПВД / LDPE / PE-LD / PE – Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)

Пакеты, ведра, трубы.



## 5 / ПП / PP – Полипропилен

Хозяйственно-бытовые изделия, упаковка от продуктов, пластиковые стаканчики, автомобильные бамперы, упаковка от шоколада, макарон, хлебобулочных изделий.



## 6 / ПС / PS – Полистирол

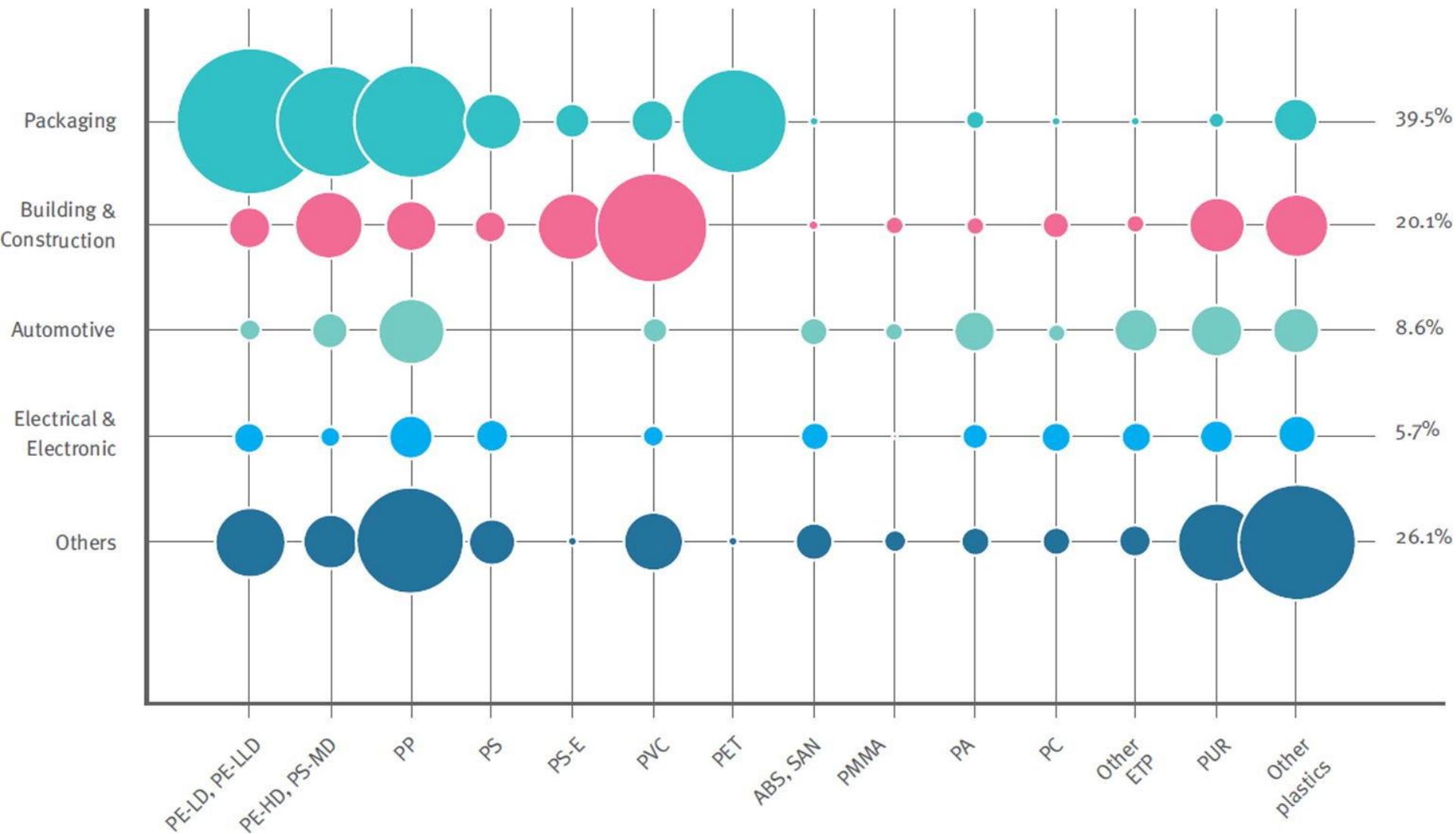
Игрушки, одноразовая посуда, упаковка от продуктов, цветочные горшки, CD-боксы, видеокассеты.



## 7 / O / Other – Прочие пластмассы

Полиуретан, поликарбонат, полиамиды





Использование различных пластиков в отраслях промышленности



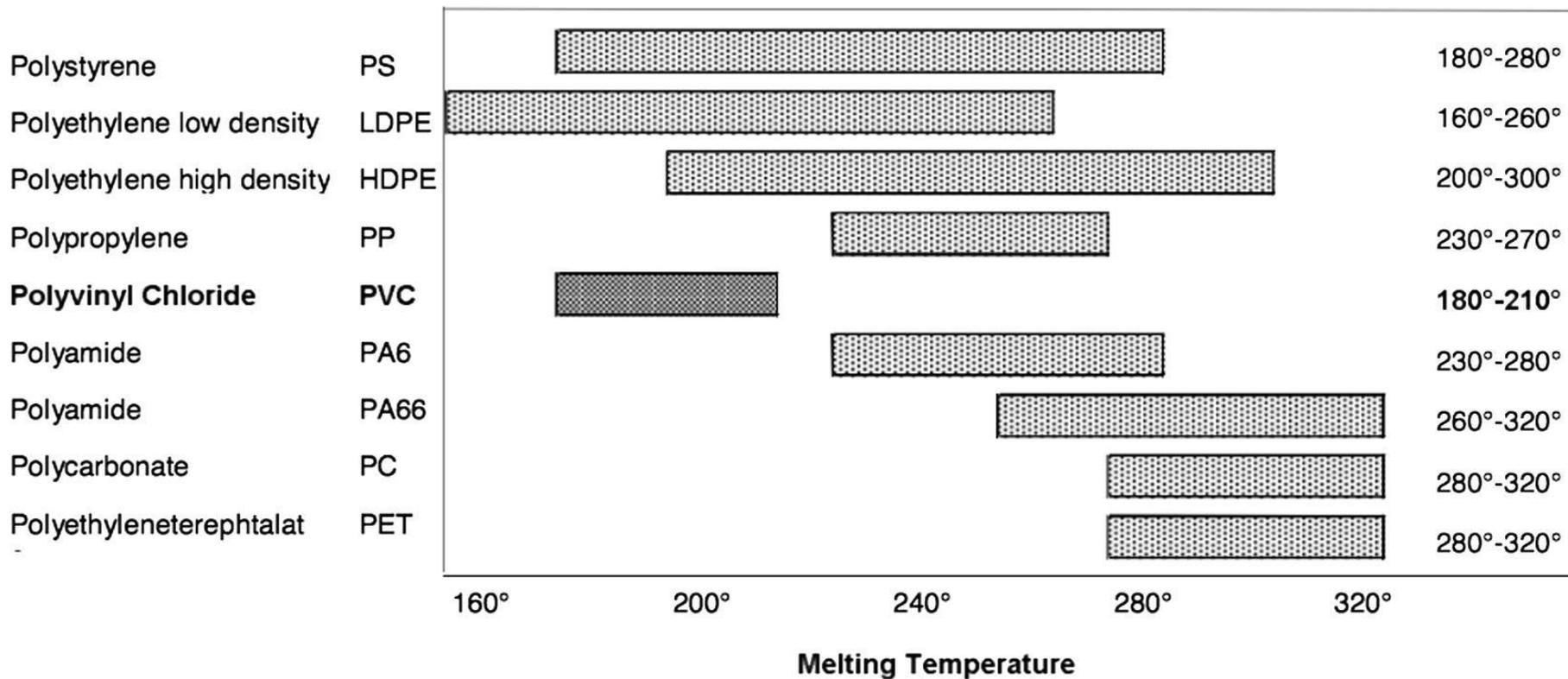
# Сортировка полимерных отходов

---

- Смешанные пластмассы – имеют более низкую ценность и дают продукты с неоднородными свойствами
  - Некоторые полимеры не совместимы друг с другом (взаимодействие приводит к деполимеризации, даже 1% примеси)
  - Сортировка осуществляется по химическим, оптическим, электрическим и др. свойствам
  - Желательно, чтобы метод сортировки позволял настраивать оборудование под конкретную морфологию
- 



# Температуры плавления полимеров



# Сортировка полимерных отходов

Ручная

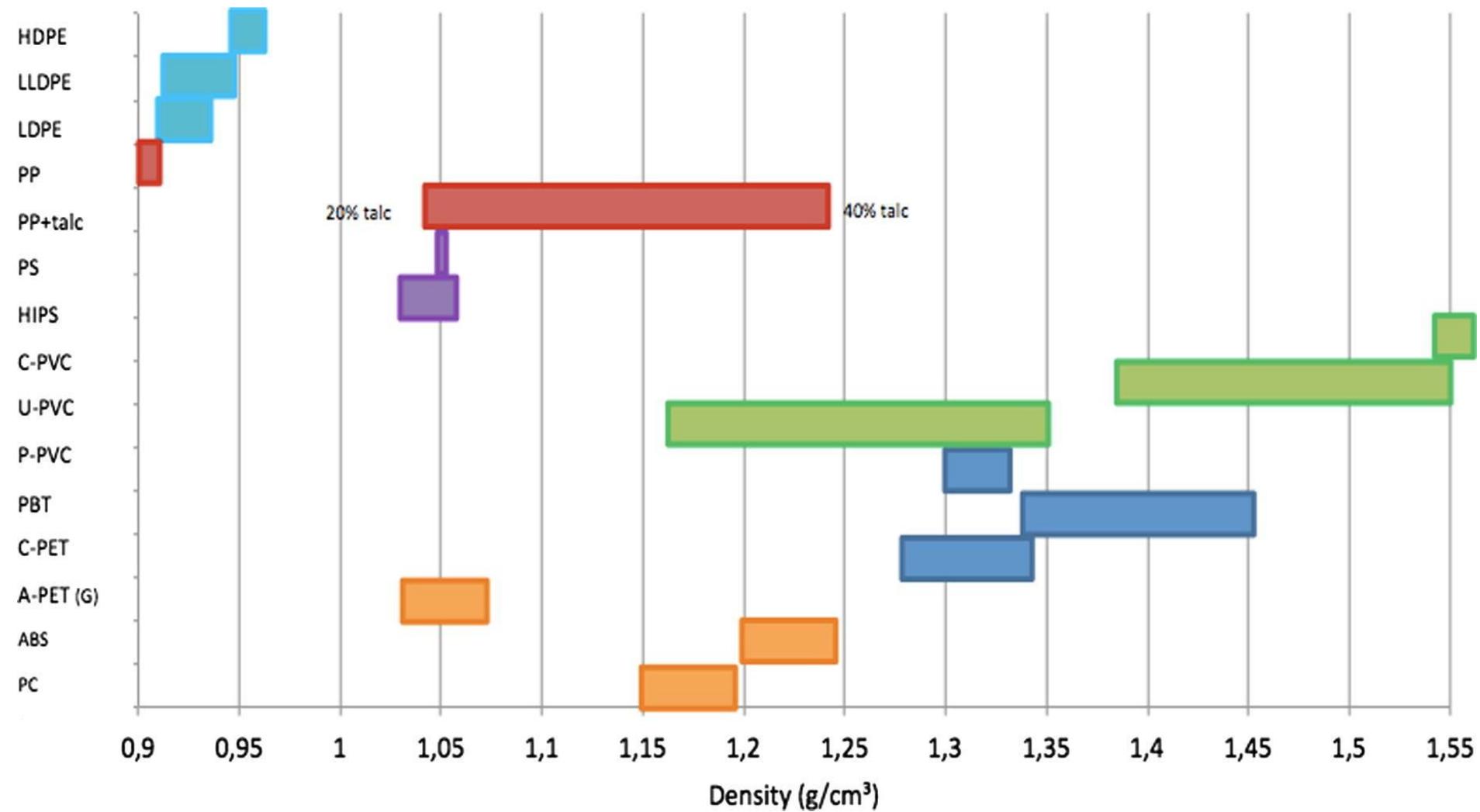
Флотация

Сухое разделение

Оптическая

Электростатическая и магнитная





Плотность основных типов полимерных материалов г/см<sup>3</sup>



# Использование ПЭТ, ПЭТФ

---

## ПЭТ-бутылка

- Для напитков (вода, лимонад, квас, молоко)
- Для пищевых продуктов (соусы, соль)
- Для лекарственных средств (флаконы)
- Упаковка бытовой химии

## ПЭТ-Небутылка (корекс)

- ❖ Упаковки для овощей, фруктов, ягод
- ❖ Упаковка для мелких бытовых приборов, игрушек

## ПЭТ-плёнка

---



# Переработка ПЭТ, ПЭТФ

---

- **Предварительная сортировка по цвету, прозрачности**
- **Дробление бутылок на хлопья (флекс)**
- **Мойка и флотация.** Применяется для очистки от грязи и сепарации для пластмасс и пленки. Позволяет отделить ПЭТ и ПВХ от ПП и ПЭ.
- **Агломерация** – процесс спекания измельченных фрагментов хлопьев в мелкие шарики. В зависимости от агломератора размер агломерата на выходе может быть 0,5-5,0 мм
- **Экструзия** (выталкивание) – технология получения изделий путем продавливания расплава материала через формующее отверстие. Используется в производстве полимерных изделий

В результате получается готовое сырье для производства изделий из пластмасс бытового или промышленного назначения

---

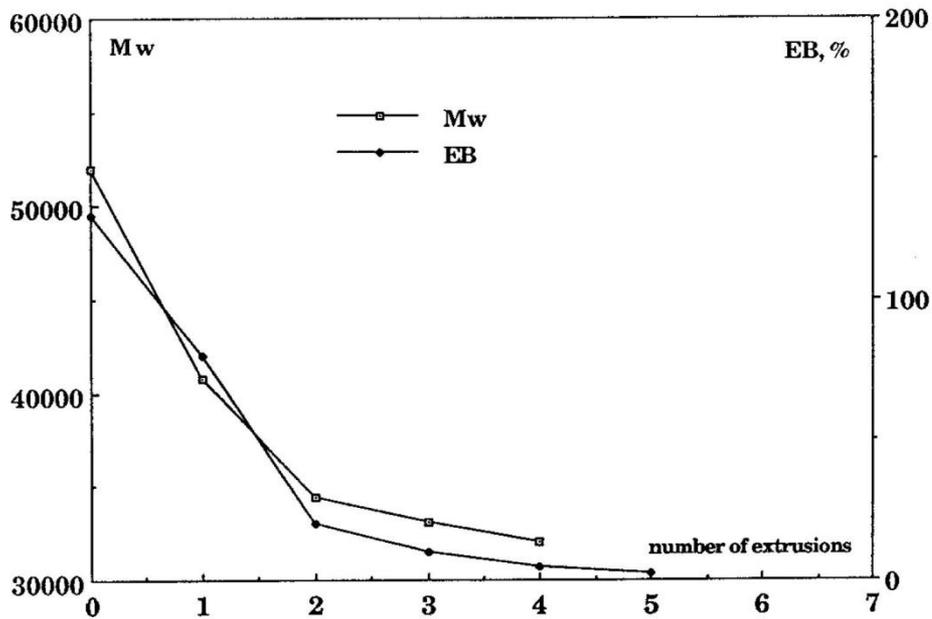


## Ограничения при вторичной переработке ПЭТ

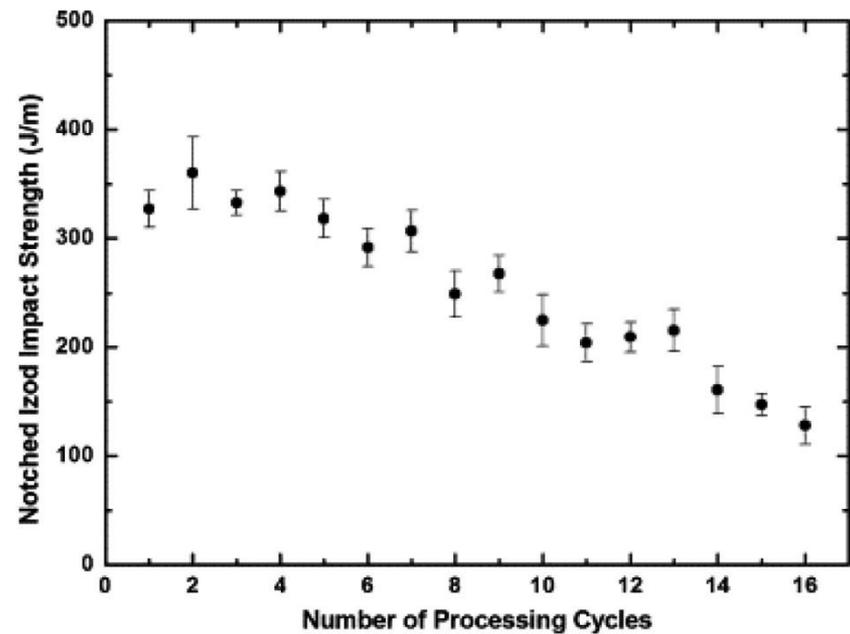
---

- Конкуренция с более дешёвыми полимерами (ПВХ, ПС)
- Следы от наклеек и клея – снижают прозрачность и изменяют цвет (желтеет)
- Влажность приводит к деструкции при переработке
- Низкая насыпная плотность = высокие затраты на сбор
- Целлюлозные волокна от бумажных наклеек трудно удалить





a



b

Снижение качества образцов PET в зависимости от числа циклов экструзии



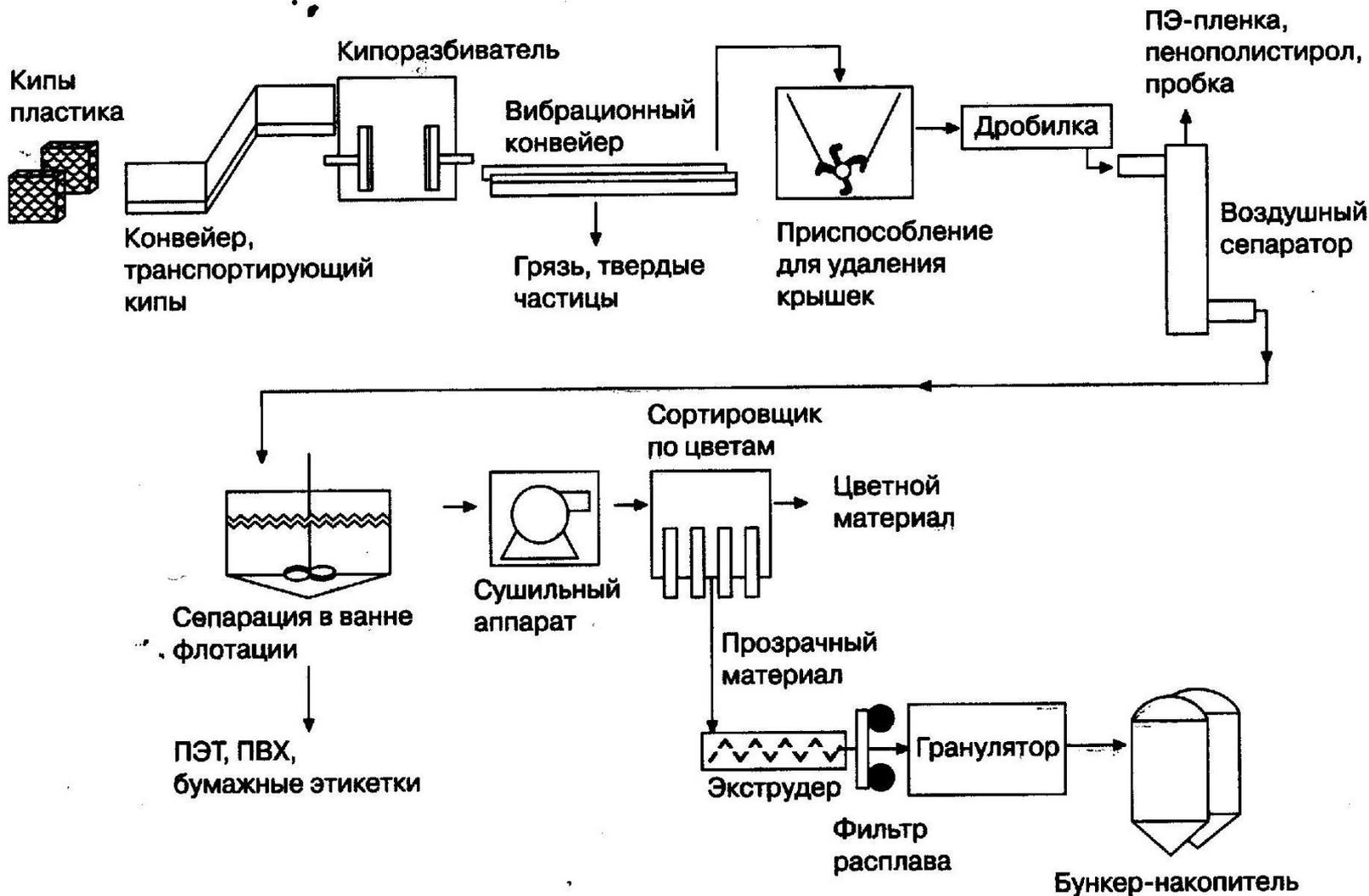
# Применение вторичного ПЭТ, ПЭТФ

1. Волокна = Полиэстер
  - Штапельное волокно (как правило не более 40—45 мм)
  - Нити (более тонкое, непрерывное литьё расплава)
  - Нетканное полотно (волокно)
  - Волокнистые наполнители (синтепон, спанбонд)
  - Ковры
2. Упаковочная лента, листы (подложки)
3. Многослойные плёнки
4. Ёмкости для непищевых продуктов
5. Ёмкости для пищевых продуктов (слой вторичного ПЭТ закрыт Первичным ПЭТ)

*Recycled HCS Polyester Fiber*



# Схема переработки ПНД-тары (ПЭВП)



# Применение вторичных полиолефинов (ПЭ и ПП)

---

1. Крупные литые контейнеры (в т.ч. для мусора)
2. Тара для бытовой и промышленной химии
3. Многослойные контейнеры (в т.ч. для пищевой продукции)
4. Ящики для бутылок, поддоны, паллеты, дренажные трубы
5. Пакеты, тюки (ПП лента)
7. Автомобильные запчасти (ПП)
6. Строительные материалы (с применением различных наполнителей – древесное волокно, песок)



# Примеси в процессе переработки ПЭ

---

- Полипропилен
- ПЭТ
- Металлы
- Бумага
- Земля, грязь
- Пигменты
- Пищевые остатки
- Моторные масла
- Нерасплавленные фрагменты
- Нерасплавленные фрагменты
- Закупорка сопел
- Разрыв выдувных бутылок
- Гели, вкрапления
- Нежелательное окрашивание
- Прогорклый запах
- Запах масла



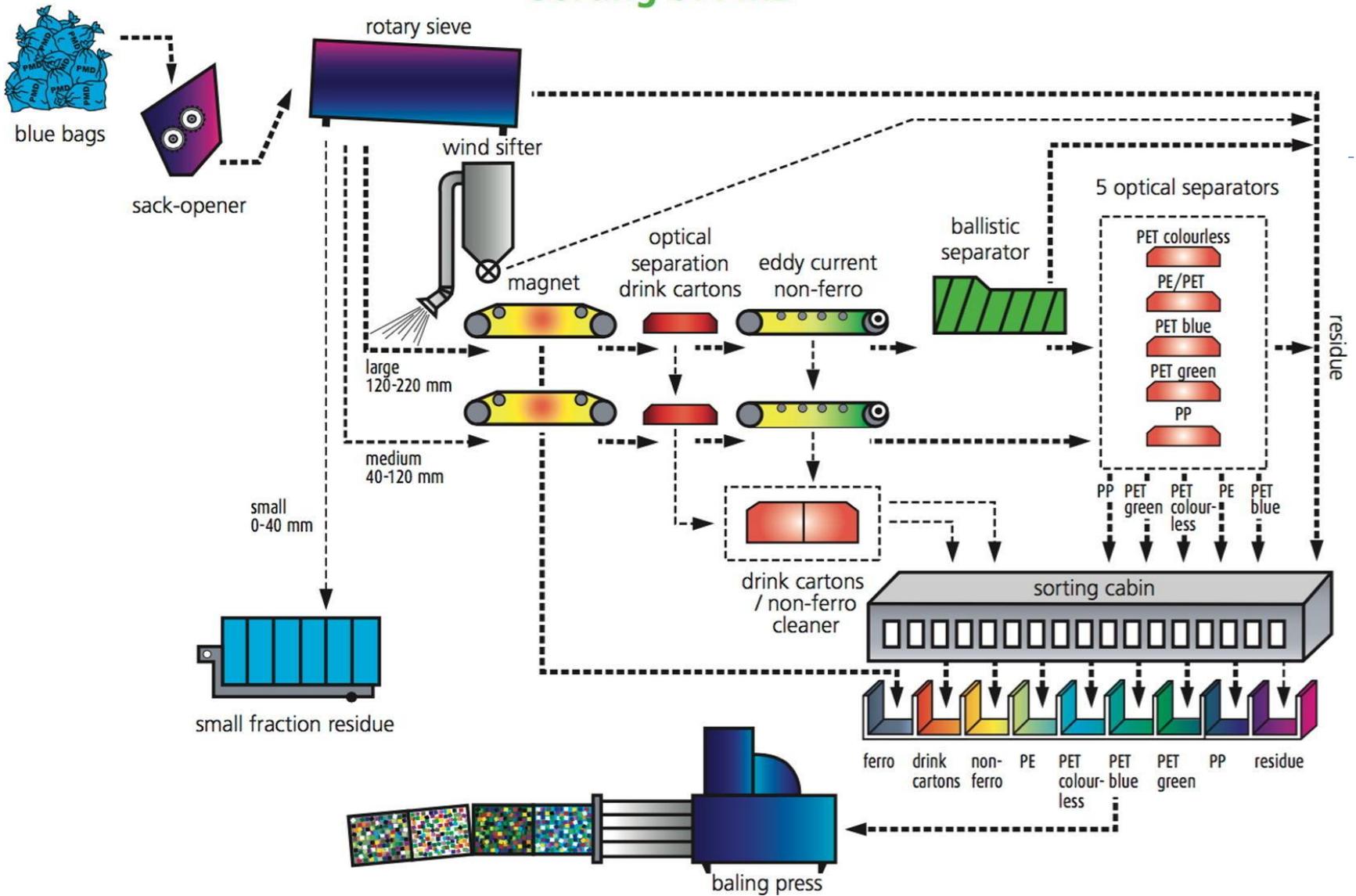
# Вспененный полистирол (пенопласт)



# Обработанный ПС, методом спекания



# Sorting of PMD



Сортировка смешанных упаковочных отходов, Бельгия

# Комплексная переработка полимеров

## Термопласты

- полимерные материалы, способные при нагревании обратимо переходить в высокоэластичное либо вязкотекучее состояние
- что делает возможным термоформовку, литьё и экструзию изделий из них
- полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, поликарбонат, полистирол, полиамид

## Терморектопласты

- полимерные материалы, которые при формовании в конечные изделия проходят необратимую химическую реакцию с образованием сшитой структурной сетки макромолекул (отверждение),
- в результате образуется неплавкий и нерастворимый полимер.
- по завершению отверждения изделия более не имеют возможности вторичной переработки, а при нагреве материал не становится пластичным, а лишь разрушается или возгорается

# Реактопласты

---

- ❑ На основе фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол.

Примеры: бакелит, капролон, полиуретаны

- ❑ Содержат обычно большие количества наполнителя - стекловолокна, сажи, мела, др.
- ❑ Терморезистивные материалы, как правило, твёрже, чем термопластичные материалы.





# Каплонрон



# Бакелит

феноло-  
формальдегидные  
СМОЛЫ



# Полиуретан



# Рециклинг полиуретанов

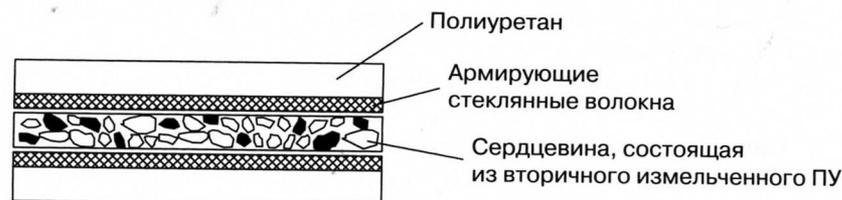
---

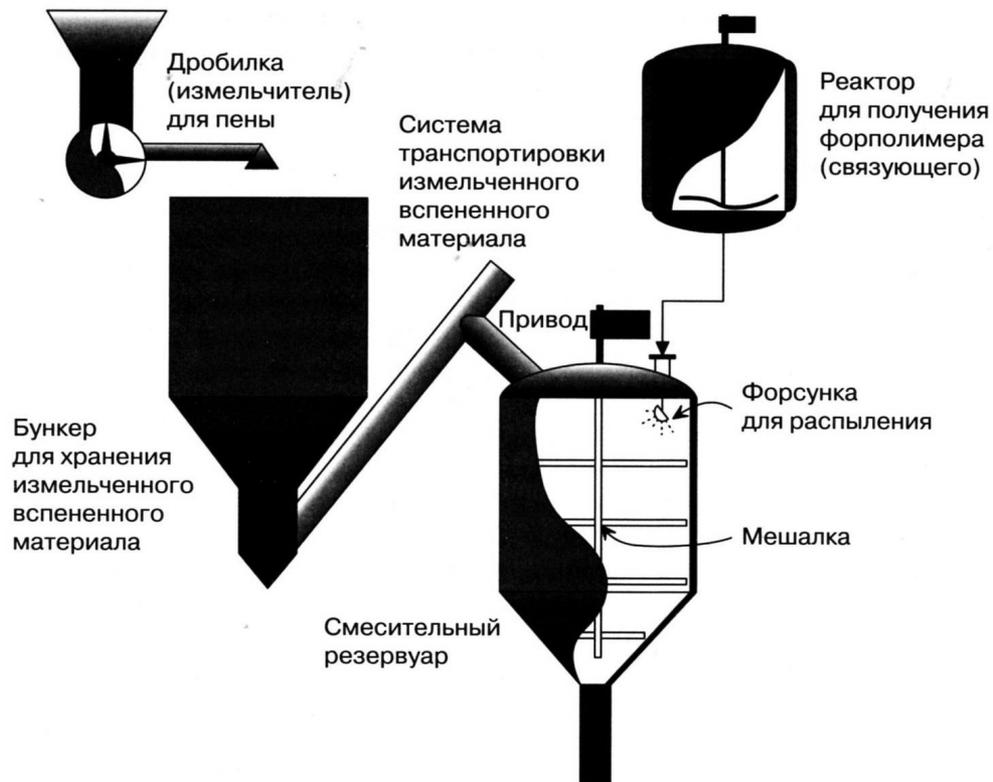
## □ Физический рециклинг:

- измельчение
- добавление связующего
- добавление порошка в изделия более низкого качества (5-10-15%) либо – «запечатывание» слоями первичного материала
- Химический рециклинг (деполимеризация)

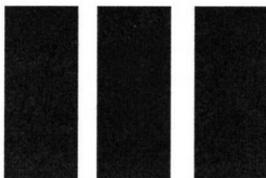
гликолиз, гидролиз, аминолиз – разрушение до первоначальных материалов ( $T \sim 200^{\circ}\text{C}$ ) в присутствии катализаторов

---





Отформованные вспененные изделия



Формование пены



# Схема физического рециклинга полиуретана

## Применение восстановленных полиуретанов

---

- ПУ маты, основа для коврового покрытия
- Изоляционные панели (в автомобилях и др.)
- В Европе ПУ перерабатывается до 15 тыс. т /год; в США – до 200 тыс. т/год
- Наиболее часто это переработка производственных отходов (мебель, бытовая техника, автомобилестроение)



# Ограничения при переработке ПУ

---

- Downcycling – снижение качества материала при повторной переработке
- Высокие расходы на сбор и транспорт
- Энергетические затраты сопоставимы с производством первичного продукта
- Содержание в ПУ пене пигментов, других загрязнителей, антипиренов, ХФУ и фреоны



## Синтетические каучуки (резина)

---

- 94% каучуков являются терморреактивными и свойства первичного материала не могут быть восстановлены путём расплавления
- 6% - термоэластопласты
- Практически 100% резиновых материалов армированы текстильными волокнами и стальным кордом



# Применение измельчённой резиновой крошки

---

- Применение в качестве наполнителей добавка 1-10% производствен. отходов в изделия – маты, обувь (до 10%), покрышки (1%)
- Покрытия (спортивные, производственные помещения, основания для ковров, в животноводстве)
- Изоляционные материалы, покрытия для мульчирования, пористые шланги
- Асфальт и бетон с добавлением резиновой крошки



# Ограничения

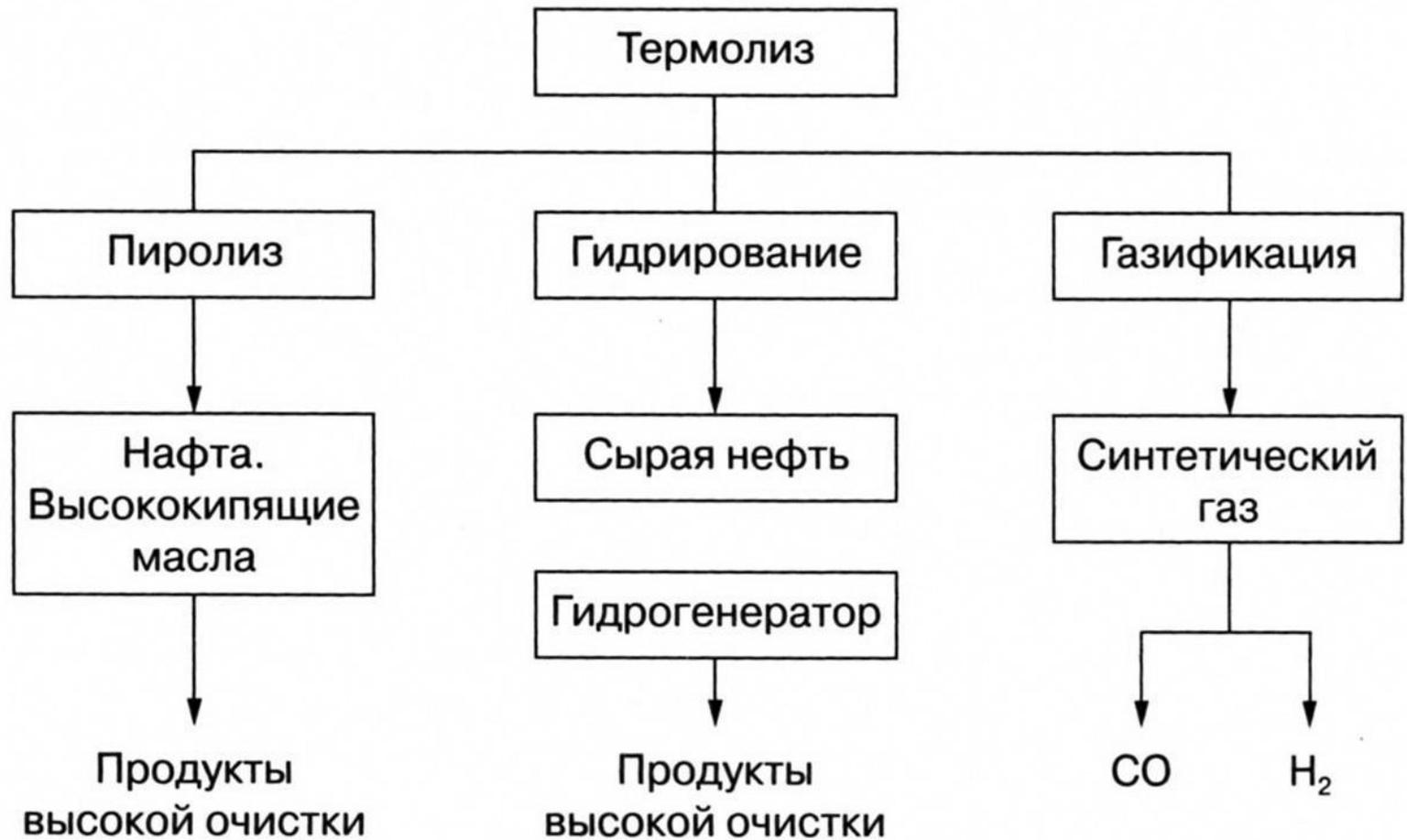
---

- ❑ Материалы с добавлением резиновой крошки менее прочные (плохо связаны частицы при вулканизации) и имеют ограниченную область применения
- ❑ В покрышках используется 4-5 различных типов резин (боковая часть, протектор и др.) которые даже при химической девулканизации разрушаются на 30-70%
- ❑ В покрышках легковых а/м резина составляет около 30% веса, для грузовых – до 70%.

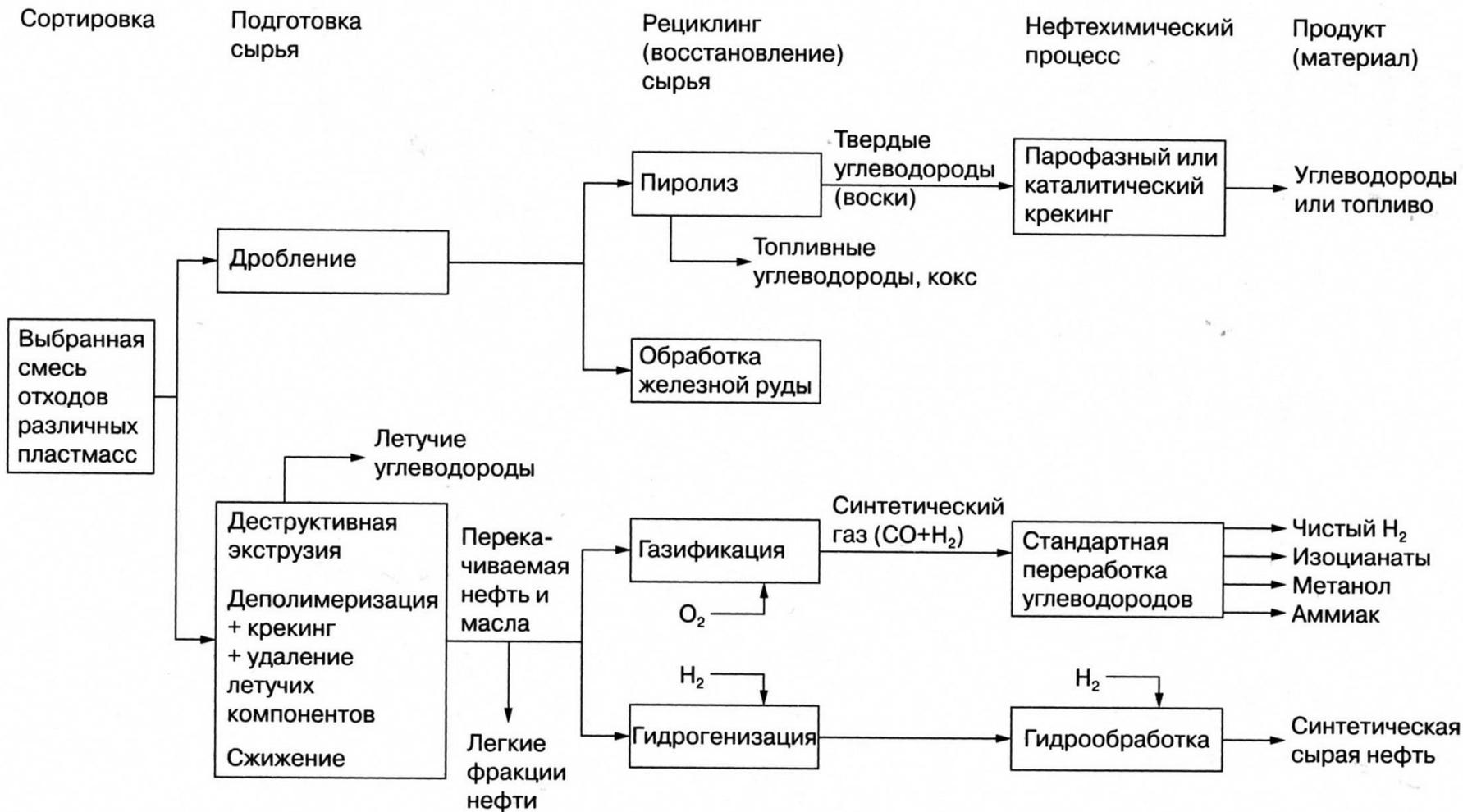


# Методы термолиза промышленных полимеров

---



# Обзор технологий восстановления сырья из полимеров



## □ Пиролиз

- Низкотемпературный (200°C) с катализаторами
- Более однородные продукты, быстрая реакция (до 5 мин)
- Высокотемпературный (750-950 °C)
- Сложная смесь соединений, длительная реакция (до 20 мин)

## Примеры:

<https://youtu.be/hZ6Rv6hERfY> (Eng)

[https://youtu.be/\\_uCCRuNOI5I](https://youtu.be/_uCCRuNOI5I) (Fr)

<https://www.youtube.com/watch?v=HS1J6wZ-zQQ>  
(22мин Fr)

<https://www.youtube.com/watch?v=BeccQTyGVX0>  
(HK)



## Достоинства технологии пиролиза

---

- + Полученные углеводороды могут использоваться в качестве топлива или мономеров
- + Подходит для смешанных, в т.ч. Композитных материалов (upcycling)
- + Закрытая система с минимальными выбросами
- + Источником энергии служит газовая фракция (пиролизный газ)



# Недостатки технологий комплексной переработки

---

- Требуется предварительная сортировка, если сырьё смешанное – процесс требует постоянной настройки в т.ч. по температуре, образуются примеси в сырьё
- Требуется доп. очистка получаемого сырья (жидкие фракции), прежде всего от серы и гетероатомов (хлор, кислород, азот) – поступают из ПВХ и ПЭТ
- Требуется нейтрализация HCl или его удаление
- Коксовый остаток (char) может загрязнять оборудование и ухудшать теплопередачу в реакторе, если смешанное сырьё – это токсичный отход
- Стоимость переработки существенно превышает стоимость получаемого сырья (работает за счёт РОП)

# Переработка текстиля

## Сбор текстиля возможен для:

- повторного использования (пригодное для носки, непригодное – обтирочные материалы)
- переработки в регенерированное волокно

## Процесс переработки текстиля:

- обработка ветоши – срез пуговиц, молний и т.п. деталей
- сортировка ветоши по типам материалов (х/б, шерсть, синтетика, смесовые ткани)
- рубочный станок – измельчение на кусочки
- щипательная машина – разделение кусков ткани на отдельные крупные волокна
- рыхлительная машина – барабаны доводят волокно до однородного состояния



---

## ▣ Применение регенерированного волокна:

- автомобильная звукоизоляция (внутренняя обшивка)
- строительная вата
- набивка подушек и матрасов, кресел и диванов
- ватин
- нетканый материал

