

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ	4
ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1 Существующие технологии утилизации твердых полимерных отходов в Самарской области	13
1.1 Понятие полимерных отходов и их применение в промышленности	13
1.2 Статистический анализ образования и утилизации отходов	21
1.3 Анализ существующих технологий утилизация твердых полимерных отходов	27
2 Исследование перспективных направлений по утилизации твердых полимерных отходов	38
2.1 Устройство термической переработки резины и пластмасс	38
2.2 Недеструктивная утилизация	42
2.2.1 Механическая переработка	42
2.2.2 Химическая модификация	45
2.3 Деструктивная утилизация	46
2.4 Саморазлагающиеся полимеры	51
2.4.1. Биоразлагаемые полимеры	52
2.4.2 Фотодеградация и гидродеградация	58
3 Исследование путей повышения эффективности утилизации твердых полимерных отходов	61
3.1 Особенности утилизации твердых полимерных пластмасс	61
3.2 Особенности утилизации полимерных композиционных материалов	66
3.3 Пути повышения эффективности утилизации твердых полимерных отходов	72

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	87

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей магистерской диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Биоразрушение – это химическое расщепление, вызываемое биохимическими реакциями, в первую очередь, катализируется ферментами, которые синтезируют микроорганизмы.

Деполимеризация - процесс превращения полимера в мономер или смесь мономеров. Все полимеры подвержены деполимеризации при высоких температурах, как следствие роста энтропии.

Деструктивная утилизация – деградация (деление) макрочастиц на фракции с меньшей массой частиц или на мономеры.

Недеструктивная утилизация – непосредственная переработка уже использованных ранее полимеров после их очистки и гранулирования (механическая переработка) или повторное использование полимера после его химической модификации.

Отходы – вещества (или смеси веществ), признанные непригодными для дальнейшего использования в рамках имеющихся технологий, или после бытового использования продукции.

Отходы производства и потребления (далее – отходы) – остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий или продуктов, которые образовались в процессе производства или потребления, а также товары (продукты) утратившие свои потребительские свойства.

Обращение с отходами – деятельность по сбору, накоплению, использованию, обезвреживанию, транспортированию, размещению отходов.

Пластмассы – это сложные композиции, которые наряду с полимером содержат различные наполнители и добавки, придающие пластмассе необходимые свойства.

Полибутилентерефталата – это кристаллизующийся полимер, относящийся к сложным насыщенным полиэфирам. Получил широкое распространение как конструкционный пластик.

Полимерные композиционные материалы - называют системы, состоящие из полимерной матрицы (связующего) и упрочняющего наполнителя в виде волокон или порошкообразных веществ.

Полимер - неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Полимер — это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико (в ином случае соединение будет называться олигомером).

Полиэтилентерефталат – термопластик, наиболее распространённый представитель класса полиэфиров, известен под разными фирменными названиями. Продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или её диметиловым эфиром); твёрдое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии и белое, непрозрачное в кристаллическом состоянии.

Размещение отходов – хранение и захоронение отходов.

Рециклинг - процесс возвращения отходов, сбросов и выбросов в процессы техно генеза

Сополимеры — разновидность полимеров, цепочки молекул которых состоят из двух или более различных структурных звеньев.

Теплоэлектроцентраль – разновидность тепловой электростанции, которая не только производит электроэнергию, но и является источником тепловой энергии в централизованных системах теплоснабжения.

Фенолформальдегидная смола - получают ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) фенола C_6H_5OH и формальдегида

$\text{CH}_2=\text{O}$. В зависимости от соотношения компонентов и условий процесса поликонденсации образуются новолачные или резольные смолы.

Фотодеградация - поглощение ультрафиолетовых лучей, используя их энергию для разрушения полимерных цепей, в результате чего изделия приобретают хрупкость и рассыпаются под атмосферными воздействиями.

Экструдер – (от лат. extrudo — выталкиваю) машина для размягчения (пластфикации) материалов и придания им формы путем продавливания через профилирующий инструмент, сечение которого соответствует конфигурации изделия

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АБС – пластик сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола.

ПА – полиамид.

ПВХ – поливинилхлорид.

ПДВ – предельно допустимые выбросы.

ПММА – полиметилметакрилат.

ПП – полипропилен.

ПС – полистирол.

ПМ – полимерный материал.

ПК – поликарбонат.

ПКМ - полимерные композиционные материалы.

ПЭ – полиэтилен.

ПЭТ – полиэтилентерефталат.

ПЭТФ – полиэтилентерефталат.

ПЭВД - полиэтилен низкой плотности.

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности.

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности.

ТБО – твердые бытовые отходы.

ТЭП – термоэластопласт.

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль.

ФФС – фенолформальдегидная смола.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Государственным докладом «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году» Образование отходов IV класса опасности, в состав которых входят, в том числе, полимерные отходы распределяется с 2013 г по 2015 следующим образом 2013 г. - 97,1; 2014г. - 104,3, 2015г. - 88,2 млн. т. Общая величина накопленных и учтенных отходов производства и потребления в целом по стране составляла на конец 2015 г. примерно 31,5 млрд т.

Несмотря на небольшой удельный вес IV класса отходов в общем количестве образования отходов, эффективное обращение с ними крайне важно, так как от этого напрямую зависит состояние окружающей среды в местах проживания людей. Кроме того, вторичная переработка некоторых видов отходов, в частности твердых полимерных отходов, является дополнительным ресурсом для получения сырья, материалов и энергии для народного хозяйства.

На сегодняшний день, в России практика обращения с отходами не дает желаемых результатов по уменьшению негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Тем временем, полимерные материалы широко используются практически во всех отраслях науки, техники и быта в современном мире. Как правило, это искусственно получаемые вещества и соединения, которые обладают определенными полезными свойствами, отличными от натуральных материалов – повышенной плотностью и износостойкостью, прочностью и термопластичностью, легкостью и долговечностью.

Один из основных типов полимерных материалов – это пластмассы. Они представляют собой группу органических материалов, основу которых составляют синтетические или природные смолообразные высокомолекулярные вещества, способные при нагревании и давлении формоваться, устойчиво сохраняя приданную им форму.

Пластмассовые изделия (полимеры) характеризуются обширной сферой применения. Их используют в автомобилестроении для производства грузовиков, автобусов, мотоциклов и запчастей для них, а также автомобильных двигателей и систем зажигания. Полимеры незаменимы в кораблестроении, в строительстве авиатехники, оборудования для железных дорог, а также военного и космического оборудования.

Из полимеров изготавливают различного вида упаковки: бутылки, контейнеры, мешки, кульки, пакеты, а также чашки и тарелки. Из этих материалов делают бечевки, ленты, посуду одноразового использования.

Производители полимерных изделий изготавливают трубы, акведуки, дренажные и ирригационные и водопроводные системы, софиты, вывески. Они служат для изоляции и в качестве напольных покрытий, панелей и крыш, окон и дверей, их применяют в качестве материалов для отделки стен. Полимеры используют для изготовления сантехники, лестниц, решеток и оград. Разного рода электронику и электротехнику выпускают с применением пластмассовых изделий: телевизоры, холодильники, стиральные машины и кондиционеры, офисную технику, а также осветительные приборы, телефонные аппараты и компоненты электротехники, такие, как полупроводники, резисторы, батареи, провода, кабели. Изделия из пластмассы применяют в производстве радиоприемников, измерительного оборудования. Производство переносных ламп и торшеров, жалюзи и тентов не обходится без полимеров.

Жесткая мебель широкого применения, включая сидения для стадионов и публичных зданий, декоративная мебель с имитацией дерева, подушки, занавески, ставни и навесы – все это производится с участием полимеров.

Широкий спектр применения полимерных материалов известен и в потребительской сфере. Они входят в состав клеев, уплотняющих материалов, рисовальных и печатных красок, эмали, лаков, используются для мелования бумаги. Даже в изготовлении одежды, ручных сумок, багажа, кнопок, украшений, садового и медицинского оборудования, игрушек,

спортивных товаров и кредитных карточек нашли применение пластмассовые изделия.

При всех своих полезных свойствах данный материала достаточно дешевый, в связи с чем объемы и сферы применения полимеров в мире и России в частности продолжают расти. С ростом объемов использования, продолжают расти показатели образования отходов. Поэтому так важна искать и применять новые пути утилизации отходов.

Цель и задачи. Целью работы является исследование различных методов утилизации твердых полимерных отходов и выявление наиболее перспективных направлений их переработки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить особенности полимерных материалов и изделий из них.
2. Изучить статистические данные образования полимерных отходов.
3. Исследовать существующие технологии утилизации полимерных отходов и провести их сравнительный анализ.
4. Исследовать перспективные направления и методы, которые находятся в разработке и пока широко не применяются как средства утилизации отходов.
5. Выявить пути повышения эффективности утилизации для определенных видов отходов и изделий из полимеров.

Объект исследования: Методы, способы и направления переработки отходов

Предмет исследования: полимерные материалы и твердые полимерные отходы.

Теоретическая и методологическая база исследования:

ГОСТ 24888-81 Пластмассы, полимеры и синтетические смолы.
Химические наименования, термины и определения;

Федеральный закон №89-ФЗ. «Об отходах производства и потребления»;

Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 03.07.2016) "Об охране окружающей среды";

СанПиН 2.1.7.722-98 «Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов»;

СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления»;

ГОСТ Р 54533-2011 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Руководящие принципы и методы утилизации полимерных отходов»

Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году»;

Государственный доклад о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области за 2015г.;

Научная статья. Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. : Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ»;

Научная статья. Базунова М. В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации отходов полимеров. Вестник Башкирского университета;

Научная статья. Родионов Д. А., Суворина И. В., Князев Ю. В. Способы сортировки полимерных отходов. Молодой ученый.

Научная новизна исследования заключается в выявлении наиболее эффективных путей переработки отходов, подходящих для определенного вида полимерного материала.

Теоретическая и практическая значимость диссертации связана с изучением перспективных методов и способов переработки полимерных отходов, которые могут быть разработаны и реализованы в Самарской области.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ особенностей полимерных материалов и изделий из них.

2. Анализ статистических данных образования полимерных отходов.

3. Сравнительный анализ существующих технологий утилизации полимерных отходов

4. Анализ перспективных направлений и методы, которые находятся в разработке и пока широко не применяются как средства утилизации отходов.

5. Пути повышения эффективности утилизации для определенных видов отходов и изделий из полимеров.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты работы внедрены

Диссертация состоит из определений, обозначений и сокращений, введения, трех глав, заключения и списка используемых источников. Основная часть исследования изложена на 90 страницах, текст иллюстрирован 10 рисунками, и содержит 4 таблицы.

1 Существующие технологии утилизации твердых полимерных отходов в Самарской области

1.1 Понятие полимерных отходов и их применение в промышленности

Полимерные материалы - это высокомолекулярные химические соединения, которые состоят из многочисленных маломолекулярных мономеров одинакового строения. Для изготовления полимеров используют мономерные компоненты: пропилен, этилен, тетрафторэтилен, винилхлорид, винилденхлорид, винилацетат, метилметакрилат, стирол, мочевины, фенол, меламин, формальдегид.

В соответствии с ГОСТ 24888-81 полимер, основная цепь которого построена из атомов одинаковых элементов. Под основной цепью полимера понимают такую последовательность химически связанных атомов, которая имеет существенно большую длину, чем длина боковых ответвлений. [1]

К полимерам относятся органические соединения, молекулы полимеров состоят из большого числа регулярно или нерегулярно повторяющихся звеньев одного или нескольких типов. Полимеры могут быть природными и синтетическими. К природным относятся натуральный каучук, белки, целлюлоза, природные смолы, к синтетическим — фенолоформальдегидные, эпоксидные смолы, полиэтилен, карбамидные, полистирол, полиамиды, поликарбонаты, поливинилхлорид, сложные полиэфиры и др. По типу синтеза синтетические полимеры делят на полимеризационные (сополимеризационные) и поликонденсационные.

Синтетические пластмассы производятся на основе реакций поликонденсации, полимеризации, или полиприсоединения низкомолекулярных исходных веществ, выделяемых из угля, нефти или природного газа, таких, к примеру, как этилен, бензол, фенол, ацетилен и других мономеров. В процессе чего образуются высокомолекулярные связи с большим числом исходных молекул.

По сравнению с металлом, полимерные массы обладают повышенной упругой деформацией, поэтому при обработке пластмасс применяют более высокое давление, чем при обработке металлических веществ.

В 1988 году Обществом Пластмассовой Промышленности была разработана система маркировки для всех видов пластика и идентификационные коды (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Международные универсальные коды переработки пластмасс

Значок	Название	Применение
	ПЭТ, ПЭТФ Полиэтилентерефталат	Используется для производства тары для безалкогольных напитков и фруктовых соков, минеральной воды, обивки, упаковки, блистеров
	ПЭНД Полиэтилен высокой плотности Полиэтилен низкого давления	Производство полужесткой упаковки, бутылок, фляг. Безопасно для пищевого использования
	ПВХ Поливинилхлорид	Используется для производства садовой мебели, оконных профилей, напольных покрытий, труб, трубок, тары для моющих средств, клеенки, жалюзи. Данный материал считается потенциально опасным для пищевого использования
	ПЭВД Полиэтилен низкой плотности	Производство пленки и гибких емкостей, мусорных мешков, пакетов. Считается безопасным для пищевого использования
	ПП Полипропилен	Применяется в автомобильной промышленности, при изготовлении игрушек, упаковок. Распространены полипропиленовые трубы для водопроводов. Считается безопасным для пищевого использования

Продолжение таблицы 1.1

	<p>ПС Полистирол</p>	<p>Используется при изготовлении пищевых упаковок, столовых приборов, коробок, чашек, плит теплоизоляции зданий, игрушек, ручек и др. Материал является потенциально опасным, особенно в случае горения, поскольку содержит стирол</p>
	<p>Прочие</p>	<p>К данной группе относится любой другой пластик, который не может быть включен в предыдущие группы. В основном это поликарбонат. Применяется для изготовления твердых прозрачных изделий.</p>

Далее представлена классификация полимеров

В зависимости от молекулярной массы (ММ), полимеры делятся на:

- мономеры (с небольшой ММ);
- олигомеры (с ММ менее 540);
- полимеры (высокомолекулярные, с ММ от пяти тысяч до пятисот тысяч);
- сверхвысокомолекулярные полимеры с ММ более полумиллиона.

По степени разветвленности молекул:

- линейные (молекула состоит из цепочки мономеров), к ним относится натуральный каучук, эластомеры и другие полимеры высокой эластичности;
- разветвленные (цепочка из звеньев имеет боковые ответвления), например, амилопектин;
- сетчатые или сшитые (между соседними макромолекулами существуют поперечные связи), нерастворимые и неэластичные полимеры, например, эпоксидные смолы в стадии отверждения.

По составу мономеров:

— гомополимеры, состоящие из одного вида звеньев, например, ПВХ, целлюлоза;

— сополимеры, состоящие из звеньев разного строения (многие полимеры с улучшенными свойствами).

В зависимости от того, как полимеры реагирует на нагревание, их разделяют на:

— термопласты, после охлаждения возвращающиеся в исходное состояние без потери физических свойств (этим качествами обладают линейные и разветвленные полимеры);

— реактопласты, после нагревания частично и необратимо разрушаются и не восстанавливают исходных свойств (сетчатые пространственные полимеры).

По структуре полимеры разделяют на:

— кристаллические, содержащие более 2/3 кристаллических структур (полиэтилен низкого давления, полипропилен, тефлон);

— аморфные, содержащие не более нескольких процентов кристаллических структур (акриловое стекло, полистирол и все сетчатые полимеры);

— аморфно-кристаллические, содержащие от 25 до 70% кристаллических структур (полиэтилен высокого давления).

По происхождению:

— природные (белки, коллоидная сера, натуральный каучук, целлюлоза, крахмал);

— синтетические (фенолформальдегидные смолы, полистирол).

По химическому составу:

— органические;

— неорганические, не содержащие органических звеньев ни в главной цепи, ни в ответвлениях макромолекулы (пластическая сера, кристаллы кварца);

— элементоорганические, макромолекулы которых состоят из углеводородных групп и неорганических звеньев (кремний-, боро-, фосфорорганические полимеры и др.).

Виды полимеров представлены на рисунке 1.1

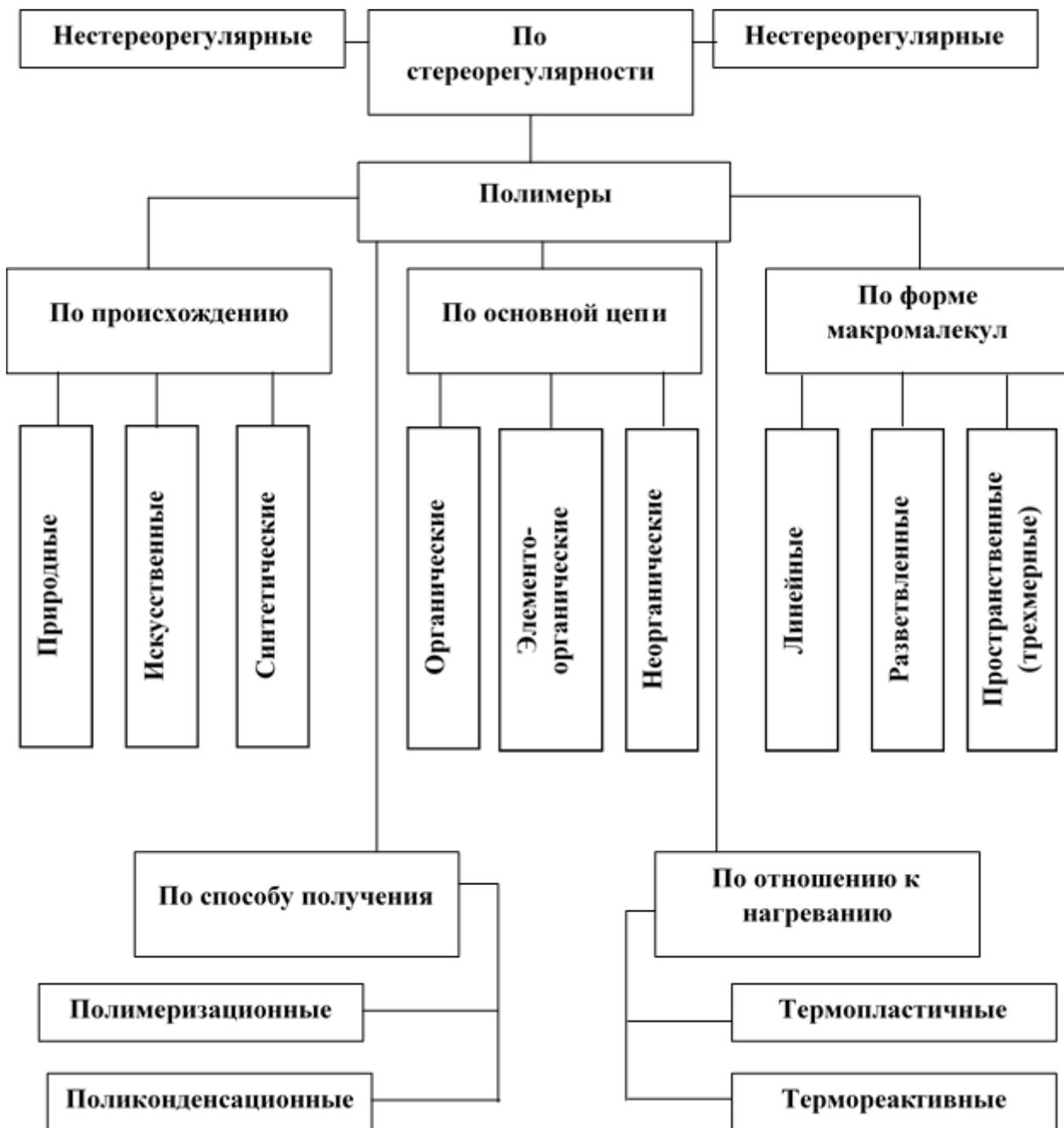


Рисунок 1.1 - Классификация полимерных материалов

В современном мире полимерные материалы широко применяются, в основных направлениях в промышленности. И в России, и в мировой

практике первое место принадлежит пленкам. Полиэтиленовую пленку используют для гидроизоляции создаваемых водохранилищ, она обеспечивает существенное снижение потерь запасаемой воды. В основном главная область использования пленочных полимерных материалов в сельском хозяйстве – это строительство и эксплуатация пленочных теплиц. На рисунке 1.2 представлены полимеры по происхождению.



Рисунок 1.2 – Классификация полимеров по происхождению

Другая область широкого применения упаковка пищевых продуктов и напитков. Упаковка предметов быта и бытовой химии. полимерные материалы широко применяются в строительстве, машиностроении, химической промышленности и т.д.

Машиностроение – это одна из главных отраслей потребителей полимерных материалов. Наблюдается большой рост использования полимерных материалов в машиностроении. Статистика показывает, что в 1976 машиностроение нашей страны потребило 800000 т пластмасс, а в 1960 г. - всего 116 000 т. При этом следует отметить, что еще десять лет назад в

машиностроение направлялось 37-38% всех выпускающихся в нашей стране пластмасс, а в 1980 г. доля машиностроения в использовании пластмасс снизилась до 28%. Связано это с тем, что другие отрасли народного хозяйства стали применять полимерные материалы в сельском хозяйстве, в строительстве, в легкой и пищевой промышленности еще более интенсивно.

В настоящее время несколько изменилась функция полимерных материалов в любой отрасли. Полимеры применяются в промышленности для выполнения все более и более ответственных задач. Из полимерных материалов стали изготавливать все больше относительно мелких, но конструктивно сложных деталей машин и механизмов, и в то же время все чаще полимеры стали применяться в изготовлении крупногабаритных корпусных деталей машин и механизмов, несущих значительные нагрузки.

До недавнего времени широкому использованию полимерных материалов в машиностроении препятствовали два, казалось бы, общепризнанных недостатка полимеров: их низкая прочность и низкая теплостойкость. Эти проблемы удалось преодолеть переходом к композиционным материалам, главным образом стекло и углепластикам. Так что на данный момент пластмассовые материалы являются довольно прочным материалом, что расширяет сферы их применения.

Также широкое применение полимерные материалы обрели и в такой отрасли народного хозяйства, как приборостроение. Применение этих материалов именно в данной отрасли промышленности оказалось наиболее экономически эффективно по сравнению с другими отраслями промышленности. Объясняется это тем, что большая часть полимеров перерабатывается в приборостроении самыми прогрессивными способами что повышает уровень полезного использования термопластов, увеличивает коэффициент замены дорогостоящих материалов.

Также полимерные материалы используются в изготовлении металлорежущего инструмента. По мере расширения использования прочных сталей и сплавов к обрабатываемому инструменту предъявляются более

жесткие требования. И в данной области применение полимеров является целесообразно.

Полимерные материалы также широко применяются в авиационной промышленности. К примеру, согласно статистическим данным, замена сплава алюминия графитопластиком в процессе изготовления предкрылка крыла самолета позволяет сократить количество деталей с 47 до 14, крепежа - с 1464 до 8 болтов, снизить вес на 22%, стоимость - на 25%. При этом прочность изделия сохраняется и составляет 178%. Такие детали в авиастроении как лопасти вертолета, лопасти вентиляторов реактивных двигателей рекомендуют изготавливать из поликонденсационных смол, наполненных алюмосиликатными волокнами, что позволяет снизить вес самолета при сохранении прочности и надежности.

Крупнейшим потребителем полимерных материалов является строительная индустрия. Высокая химическая стойкость полимерных материалов, хорошие декоративные свойства многих из них, простота применения, технологичность и другие свойства, все это способствует широкому применению полимеров. В связи с этим в самых разнообразных отраслях промышленности все ошутимей сказывается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью. Успехи химии в области синтеза полимеров открывают практически неограниченные возможности для изготовления материалов с самыми разнообразными свойствами. Открытие новых способов синтеза и модифицирования полимеров позволяет получать новые виды мономеров и олигомеров, сополимеров – блоксополимеров и привитых сополимеров. В то же время необходимо отметить, что полимерные материалы, и в том числе синтетические смолы, еще сравнительно дороги и дефицитны. Поэтому в настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем,

что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом.[2]

1.2 Статистический анализ образования и утилизации отходов

За последние 20 лет в общей массе отходов выросла доля использования полимерных упаковочных материалов: к примеру, в 1960-х годах доля полимеров в бытовых отходах Москвы составляла 0,7 %, сегодня этот показатель равен 6 %. А в развитых странах, таких как Япония и государства Европейского Союза, она наибольшая и составляет 10-15% от общего объема отходов. [3]

Основными принципами государственной политики в области обращения с отходами являются охрана здоровья человека, поддержание или восстановление благоприятного состояния окружающей среды и сохранение биологического разнообразия, участие Российской Федерации в международном сотрудничестве в области обращения с отходами, комплексная переработка материально-сырьевых ресурсов в целях уменьшения количества отходов.

В Российской Федерации доля полимерных отходов составляет более миллиона тонн, а процент их переработки и утилизации до сих пор остается очень не большим. Полимерные материалы, как правило, не подвергаются гниению, коррозии, в связи с чем, проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Решение вопросов связанных с утилизацией данных материалов, требует значительных капитальных вложений. Стоимость подготовки и уничтожения отходов пластмасс, резины, полимерных отходов примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных отходов и почти в 3 раза превышает расходы на уничтожение бытовых отходов [4]. Данный факт связан с тем, что у полимерных отходов очень специфические свойства, которые значительно затрудняют или делают непригодными известные методы уничтожения твердых отходов. В тоже время проблема переработки полимерных

материалов обретает актуальное значение не только с точки зрения охраны окружающей среды, но и с позиции того, что в условиях дефицита полимерного сырья, пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Вторичное использование переработанных полимерных отходов позволяет существенно экономить первичное сырье, прежде всего нефть, газ и уголь.

В Российской Федерации ежегодно образуется около 7 млрд т всех видов отходов, из которых используется лишь 2 млрд т, или 28,6% [5].

В соответствии с Государственным докладом «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году» Образование отходов IV класса опасности, в состав которых входят, в том числе, полимерные отходы распределяется с 2013 г по 2015 следующим образом - 2013 г. - 97,1; 2014г. - 104,3, 2015г. - 88,2 млн. т. Общая величина накопленных и учтенных отходов производства и потребления в целом по стране составляла на конец 2015 г. примерно 31,5 млрд т.[6]

В частности, по Самарской области в соответствии с Государственным докладом о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области за 2015г. на территории области, по данным статистической отчетности по форме 2-ТП, – (отходы) за 2015 год (по основному кругу предприятий и организаций) образовано 3588,5 тысячи тонн отходов всех классов опасности, из них на долю отходов IV класса опасности приходится 1604,24 тыс. тонн.[7]

Содержание полимерных отходов в составе твердых бытовых отходов составляет около 10 %, причем до 40 % из них приходится на долю полимерных пленок. Полимерные материалы, попадая в окружающую среду существенно загрязняют её, поскольку в естественных условиях пластмассовые отходы не разлагаются и не разрушаются в течение многих десятилетий.[8]

Согласно данным статистической отчетности, в 2015 году основными отходообразующими отраслями промышленности области являлись:

машиностроение, где при производстве автомобилей, прицепов и полуприцепов было образовано 531,33 тыс. тонн (14,8% от общего объема образования отходов), а производстве машин и оборудования – 28,34 тыс. тонн (0,8% от общего объема образования отходов); производство нефтепродуктов – 476,29 тыс. тонн (13,3% от общего объема образования); химическое производство – 411,27 тыс. тонн (11,5% от общего объема образования); обработка вторичного сырья (преимущественно металлических отходов и лома) – 204,43 тыс. тонн (5,7% от общего объема образования); добыча сырой нефти и природного газа - 161,51 тыс. тонн (4,5% от общего объема образования); отходы строительства – 160,25 тыс. тонн (4,5% от общего объема образования); металлургическое производство (в первую очередь, цветные металлы) – 149,46 тыс. тонн (4,2% от общего объема образования). Большой объем отходов продуцируют такие виды экономической деятельности, 143 как сбор, очистка и распределение воды – 225,66 тыс. тонн (6,3% от общего объема образования); операции с недвижимым имуществом – 430,39 тыс. тонн (12% от общего объема образования), а также сфера оптовой и розничной торговли - 176,01 тыс. тонн (4,9,0%). Наибольший объем образования отходов производства и потребления в области регистрировался: промышленных отходов – на следующих предприятиях: АО «Тольяттисинтез», АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания», ЗАО «АЛКОА СМЗ», ЗАО «Группа компаний «Электрощит», ОАО «Тольяттинский завод технологического оснащения», ОАО «АвтоВаз», АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания», АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод», ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», АО «Самаранефтегаз», ОАО «Куйбышевский нефтеперерабатывающий завод», АО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод»; твердых коммунальных отходов (ТКО) – в сфере жилищно-коммунального хозяйства (сбор и вывоз отходов у населения). Из общего объема образовавшихся и ранее накопленных отходов в период 2015 года: 1287,67 тыс. тонн использовано (переработано) самими

предприятиями и организациями области; 797,60 тыс. тонн обезврежено на предприятиях и организациях; 2801,74 тыс. тонн передано для использования и обезвреживания другим предприятиям; 1687,40 тыс. тонн захоронено на собственных объектах предприятий.[7]

Потенциал переработки ТБО во вторичное сырье может быть оценен в 14 млн тонн (45.5 млн куб. м) в год, в то время как большая часть ТБО – около 93% (или 37.2 млн тонн) – вывозится на свалки и полигоны. Главный недостаток данной стратегии заключается в том, что свалки являются серьезным источником загрязнения почвы, грунтовых вод и атмосферы токсичными химикатами, высоко токсичными тяжелыми металлами, свалочными газами, а при возгорании мусора – диоксинами, фуранами и бифенилами. При этом предельно допустимые концентрации опасных веществ могут превышать в 1000 и более раз. В последние годы значительно возросло движение за запрет организации свалок вблизи населенных пунктов.

Значения показателей объема образования отходов за 2010-2015 годы представлены на диаграмме (рисунок 1.2).

Несмотря на то что количество образования отходов IV класса опасности в общем объеме образования отходов, эффективное обращение с данным видом очень важно, так как от обращения с отходами зависит состояние окружающей среды в местах проживания населения и окружающей среды в целом. К тому же, вторичная переработка большого количества видов отходов, в частности твердых полимерных отходов, является дополнительным ресурсом для производства сырья, материалов и энергии для народного хозяйства.

Многие вторичные полимерные материалы повсеместно используются для производства разного рода упаковочных продуктов, предметов быта. Также механически переработанные пластмассы могут использоваться как дополнительные добавки в сырье, для того что бы улучшить или изменить некоторые свойства исходного материалов.

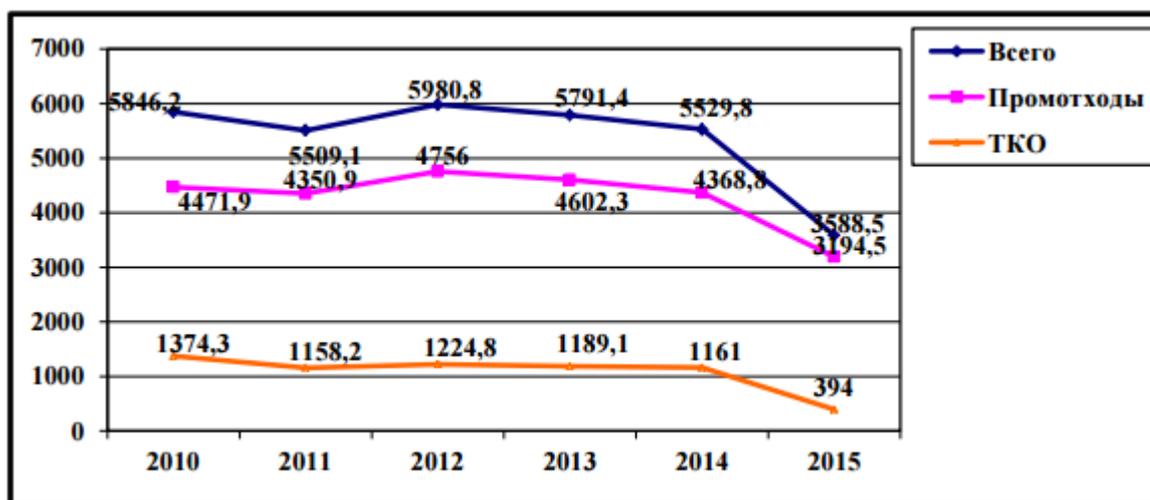


Рисунок 1.2 – Показатели объема образования отходов за 2010-2015 годы

Авторы зарубежных статей призывают к поиску новых методов утилизации полимерных отходов. Из-за широкого использования и долговечности синтетических полимеров, пластиковый мусор находится в окружающей среде по всему миру. [9]

Продолжительность, нерационального использования и ненадлежащего управления отходами вызвало обширное накопление пластмасс в естественных местообитаниях. В морской среде, пластики различных классов размеров и происхождения распространены повсеместно и влияют на множество видов, которые взаимодействуют с пластмассами либо проглатывают их. Под влиянием условий окружающей среды, крупные пластмассовые изделия, распадаются до так называемого микропластика (МП), фрагменты, которого, как правило, меньше, чем 5 мм в диаметре. [10]

Таким образом правильная утилизация полимерных отходов очень важный вопрос, решение которого требует комплексного и рационального подхода.

Во многих развитых странах ведутся исследования и реализуются конкретные комплексные меры по утилизации твердых полимерных отходов и внедрению новых биоразлагаемых материалов.

В Российской Федерации фактически нет ни государственной, ни муниципальной системы первичного сбора отходов и факторов для населения, которые стимулировали бы к отдельному сбору отходов, но есть отдельные, частные инициативы, которые пытаются решить экологические и экономические задачи по утилизации полимеров. И некоторые продвижения в данном направлении в России просматриваются. Действия по обращению с отходами регулируется Федеральным законом N 89-ФЗ Об отходах производства и потребления.

В таблице 1.2 сравнивается обращение с полимерными отходами в России и США.

Таблица 1.2 – Сравнение объемов, состава и способов утилизации ТБО в России и США

	США	Россия
Ежегодное количество ТБО		
Всего (млн.тонн)	162,9	56,0
На душу населения (кг)	665	195
Количество по категориям, (%)		
Бумага картон	40,0	20 – 36
Стекло	7,0	5 – 7
Металлы	8,5	2 – 3
Пластик	8,0	3 – 5
Текстиль	2,1	3 – 6
Резина и кожа	2,5	1,5 – 2,5
Методы утилизации (%)		
Вторичная переработка и использование	13,1	1,3
Сжигание	14,2	2,2
Захоронение	72,2	96,5

Настоящий Федеральный закон определяет правовые основы обращения с отходами производства и потребления в целях предотвращения вредного воздействия отходов производства и потребления на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечения таких отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья [11].

Неэффективная обработка и неправильная утилизация твердых бытовых отходов представляет опасность для ухудшения здоровья населения и окружающей среды. [12]

1.3 Анализ существующих технологий утилизация твердых полимерных отходов

В соответствии с Федеральным законом N 89-ФЗ захоронение отходов - изоляция отходов, не подлежащих дальнейшей утилизации, в специальных хранилищах в целях предотвращения попадания вредных веществ в окружающую среду; хранение отходов - складирование отходов в специализированных объектах сроком более чем одиннадцать месяцев в целях утилизации, обезвреживания, захоронения; утилизация отходов - использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг, включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация), а также извлечение полезных компонентов для их повторного применения (рекуперация) [11].

Как указано в ФЗ №7 В соответствии с Конституцией Российской Федерации каждый имеет право на благоприятную окружающую среду, каждый обязан сохранять природу и окружающую среду, бережно относиться к природным богатствам, которые являются основой устойчивого развития, жизни и деятельности народов, проживающих на территории Российской Федерации. [13]

Общество обязано достаточно внимания уделять охране окружающей среды. Понятие окружающая среда также прописано в Федеральном законе № ФЗ-7. Охрана окружающей среды - деятельность органов государственной власти Российской Федерации, органов государственной власти субъектов Российской Федерации, органов местного самоуправления, общественных объединений и некоммерческих организаций, юридических и физических лиц, направленная на сохранение и восстановление природной среды, рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, предотвращение негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и ликвидацию ее последствий (далее также - природоохранная деятельность) [13].

Несоблюдения элементарных правил обращения с отходами может привести к экологическому риску. В соответствии с ФЗ -7. Экологический риск - вероятность наступления события, имеющего неблагоприятные последствия для природной среды и вызванного негативным воздействием хозяйственной и иной деятельности, чрезвычайными ситуациями природного и техногенного характера [13].

Загрязняющие вещества, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды, определяются:

- с учетом уровня токсичности, канцерогенных и (или) мутагенных свойств химических и иных веществ, в том числе имеющих тенденцию к накоплению в окружающей среде, а также их способности к преобразованию в окружающей среде в соединения, обладающие большей токсичностью;
- с учетом данных государственного экологического мониторинга и социально-гигиенического мониторинга;
- при наличии методик (методов) измерения загрязняющих веществ. [13]

На сегодняшний день существует несколько методов утилизации полимерных отходов: сжигание, захоронение, термическое разложение,

радио деструкция и др. В данной главе будут рассмотрены те методы, которые широко применяются в Российской Федерации в общем и в Самарской области в частности.

Как оказалось, утилизация полимерных отходов не менее сложный и дорогостоящий процесс, чем производство изделий из полимеров, и практически повсеместно человечество идет по наиболее простому пути — складированию отходов вместе с другим мусором на грандиозных свалках. При этом, ежегодно под полигоны и свалки твердых бытовых отходов отчуждается до 10 тыс. гектар земель, в том числе и плодородных, которые изымаются из сельскохозяйственного оборота. [14]

В нашей стране муниципальные отходы составляют около 4% от всего объема твердых отходов, в том числе сельскохозяйственных и промышленных [15].

Большое количество твердых отходов, к которым относятся также и пластики, 90% находятся на свалках, каждая из которых размещается на площади от 6 до 50 га. В Российской Федерации общая площадь территории, занятой «официальными свалками» составляет более 20 тыс. га. На сегодняшний день на мусорных отвалах находится от 50 до 60 мегатонн твердых отходов, и с каждым годом территории, занятые официальными и неофициальными мусорными отвалами, постоянно увеличиваются [14]. В России а также в западных странах возрастает количество муниципальных отходов, и их состав, особенно в крупных городах, приближается к большой доле содержания полимерных отходов.

Как показывают расчеты, на отечественных свалках, на сегодня, находится от 3.5 до 4.2 мегатонн полимерного сырья [15]. Но при этом, полимерное сырье весьма дорого – стоимость их колеблется от 1 до 30 и более долларов за кг [16].

В зарубежном источнике моделирование барьеров твердых бытовых отходов к энергетическим методам о свалках сказано следующее. Управление твердыми отходами с научной точки зрения стало одной из

самых сложных задач перед государственными органами и местными властями. Ограниченное пространство для квалифицированной рабочей силы является препятствием для управления твердыми отходами. Незаконные свалки за пределами города и неправильная обработка часто приводят к образованию запаха. Сточные воды, загрязняющие водные потоки и распространяющиеся микробы, вредны для здоровья населения и общества. На глобальном уровне экологи ищут инновационные и стабильные методы для восстановления полезных компонентов из отходов, которые могут быть использованы повторно. В настоящее время несколько отходов как энергетические проекты завоевали популярность во всем мире. [17]

В данном методе утилизации отходов, по моему мнению, можно отметить немного положительных моментов. Отмечу, что в атмосферу не попадают токсичные вещества, как, например, при сжигании (о данном методе утилизации речь пойдет ниже). Но при этом весь мусор загрязняет почву и водоемы.

Сжигание приводит к токсичным выбросам диоксинов, больше двуокиси углерода и твердых частиц приводит к серьезным загрязнениям воздуха, также нарушая водную среду, следовательно, полигоны стали теперь главными способами утилизации отходов, но из-за нехватки земли, а также из-за различных примесей, такой вариант выбросов как свалка, это не большой, устойчивый вариант утилизации твердых бытовых отходов. [12]

У данного метода утилизации твердых полимерных отходов существует много отрицательных эффектов.

Как правило содержимое свалок, постепенно разлагаясь, отравляет окружающую среду продуктами распада, и, хотя полимерные материалы и считаются достаточно инертными компонентами мусора, они также постепенно подвергаются разрушению, выделяя опасные для живых организмов вещества, в том числе сверхтоксичные соединения диоксинового и фуранового рядов [18].

В зарубежных источниках, в настоящее время, также встречается информация о таких, относительно новых и малоизученных, отрицательных эффектах свалок как содержание микропластика в окружающей среде.

Микропластик представляет особый интерес, поскольку его способность к биоаккумуляции увеличивается с уменьшением размера. Микропластик может попасть в организм различных организмов, начиная от планктона и рыб до птиц и даже млекопитающих, и накапливаться во всей пищевой цепи. Кроме того, пластмассы содержат множество химических добавок и адсорбируют органические загрязнения из окружающей среды. Поскольку эти соединения могут передаваться организмам при приеме внутрь, микропластик действует в качестве переносчика других органических загрязнителей и, следовательно, является источником заражения диких животных этими химикатами. Соответственно, различными экспертами и международными институтами микропластик считается формирующейся глобальной проблемой. [10]

Подход, который дает возможность всесторонней оценки возможных экологических рисков, вызванных микропластмассами, еще предстоит разработать. [9]

Из-за его высокой мобильности, пластиковый мусор находится практически повсюду в глобальной морской среде, в том числе в полярных регионах, средиземно-океанических островах, и на глубине в морях. Учитывая особенности гидрологии, в крупных океанических круговоротах накапливается плавучий пластиковый мусор, своего рода очаги загрязнения пластиком. Здесь, пластиковое изобилие зачастую превышает зоопланктон. Что касается региональных европейских морей, микропластик не поступил на Балтийское, Северное и Средиземное моря. Однако, микропластик также присутствует в отложениях и был обнаружен на береговой линии и морском дне на шести континентах при типичных концентрациях от 1 до 100 единиц/кг-1. [10]

Под свалки для отходов на десятки лет отчуждаются огромные территории, хотя их возможно использовать с большей пользой. По мнению многих ученых, использование свалок не решает проблему, и даже во многом обостряет ее. На сегодняшний день свалки – это эпидемиологическая опасность. Огромные полчища грызунов, обитающие на полигонах с отходами и питающихся на свалках, являются переносчиками многих инфекций. Также свалки являются мощным источником биологического загрязнения. Это происходит потому что анаэробное разложение (разложение без доступа воздуха) органических отходов сопровождается образованием взрывоопасного биогаза, который представляет угрозу для человека, вредно воздействует на растительность, отравляет воду и воздух [3]. А главным компонентом биогаза является метан, который признан одним из виновников возникновения парникового эффекта, разрушения озонового слоя атмосферы и прочих проблем глобального характера. Таким образом в окружающую среду из отходов попадает более ста наименований токсичных веществ. Нередко такое явление на свалках, как горение, в процессе которого происходит выброс в атмосферу ядовитый дым. [3]

Для того чтобы обустроить полигон для мусора и содержать его на уровне современных экологических требований, нужны большие средства. Такие мероприятия как рекультивация закрытых, уже не действующих, полигонов обходятся очень дорого. Это составляет целый комплекс мер, цель которых это остановить вредное воздействие свалок на окружающую среду, в том числе на почву, подземные воды, воздействия на человека и животных и т.д. Так, рекультивация одного гектара мусорного полигона обходится сегодня в 6 млн. рублей. Еще один минус, это затраты на транспортные расходы при перевозке отходов, поскольку свалки, как правило, располагаются далеко за городом.

Такую проблему как уничтожение огромного количества полимерных материалов можно отнести к категории экологических. Большая часть отходов захоронена на полигонах, большинство из которых исчерпало свой

ресурс. Довольно часто администрации муниципалитетов, не владея достаточными средствами на строительство нового полигона при критическом переполнении старого, принимают решение об организации свалки (т.е. полигона, не оборудованного мембранами, дренажной системой, системами вывода свалочного газа и т.д.). Довольно многие свалки организуются стихийно, без отчуждения земель и официального оформления. Если брать сравнение с Западной Европой, то утилизация отходов в России имеет ряд особенностей, главные из которых – суровый климат и сбор всех отходов в общий контейнер без предварительной сортировки. Из-за большой доли несгораемых веществ и высокой влажности бытовых отходов их калорийность невысока – всего 1000-1500 ккал/кг. Это почти в два раза ниже, чем в большинстве городов Европы, США и Японии. [3] К сожалению, объемы промышленной переработки и утилизации мусора в нашей стране до сих пор ничтожно малы.

Основные требования предъявляемые к полигона и свалкам прописаны в СанПиН 2.1.7.722-98. Полигоны твердых бытовых отходов являются специальными сооружениями, предназначенными для изоляции и обезвреживания ТБО, и должны гарантировать санитарно-эпидемиологическую безопасность населения. На полигонах обеспечивается статическая устойчивость ТБО с учетом динамики уплотнения, минерализации, газовыделения, максимальной нагрузки на единицу площади, возможности последующего рационального использования участка после закрытия полигонов. Полигоны могут быть организованы для любых по величине населенных пунктов. Рекомендуется создание централизованных полигонов для групп населенных пунктов.[19]

Выбор участка для устройства полигона согласовывается с территориальным ЦГСЭН в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. N 680.[19]

Организацией, эксплуатирующей полигон, разрабатывается регламент и режим работы полигона, инструкции по приему бытовых отходов, с

учетом требований производственной санитарии для работающих на полигоне, обеспечивается контроль за составом поступающих отходов, ведется круглосуточный учет поступающих отходов, осуществляется контроль за распределением отходов в работающей части полигона, обеспечивается технологический цикл по изоляции отходов.[19]

Требования нормативно-правовых документов далеко не всегда исполняются на практике.

Очень часто при утилизации отходов используется метод – сжигание отходов. Такой способ утилизации отходов как сжигание — освобождает жизненное пространство и одновременно позволяет получить энергию, но при этом имеет массу недостатков [15].

Как правило во время сжигания мусора на специальных заводах в окружающую среду и атмосферу поступают крайне вредные вещества, а при их улавливании образуются не менее вредные компоненты в виде шламов, золы и т. п.

При таком способе утилизации полимеров, как сжигание, образуются опасные для здоровья человека и окружающей среды диоксины, которые не могут быть удалены полностью или нейтрализованы имеющимися технологиями. К примеру, отходы ПВХ нельзя утилизировать в обычных мусоросжигательных печах, т.к. в процессе горения выделяются диоксины.

После сжигания в продуктах горения присутствуют канцерогенные вещества, например, соли тяжелых металлов, которые попадают в почву и воду, а ядовитые газы, поступают в атмосферу. [15] Как правило, в дальнейшем по пищевым цепям эти яды поступают в организмы животных и человека. Но несмотря на все недостатки, такой метод утилизации полимерного мусора, как сжигание, все еще рекомендован к использованию, в частности, когда невозможно отсортировать отходы и выделить из массы ТБО пластмассы и полимерный материал.

Но тем не менее в мировой практике широко применяются более десятка технологий сжигания твердых бытовых отходов в общем и

полимерных отходов в частности. По оценке Всероссийского теплотехнического института (ВТИ), при их реализации вырабатывается тепловая энергия, которая наиболее эффективно используется в трех случаях: при сжигании твердых отходов на колосниковых решетках, в топке с псевдоожиженным (кипящим) слоем и по технологии «пиролиз», что подразумевает под собой высокотемпературное сжигание. Наиболее распространенной технологией является сжигание на колосниках в слоевой топке. По данному методу работает большинство зарубежных мусоросжигательных заводов и все российские, которые были построены до настоящего времени.

Сжигание отходов в топках с псевдоожиженным слоем очень широко распространено в Японии. В Европе таких заводов только два – в Испании и Германии, строительство еще двух ведется: во Франции и в России (в Москве). В США работает завод по сжиганию отходов в циркулирующем псевдоожиженном слое. [3]

Но, к сожалению, обе упомянутые выше технологии не решают проблему утилизации и обезвреживания твердых остатков – шлака и особенно летучей золы, которая улавливается системой газоочистки. Шлак возможно использовать, например, при засыпке оврагов или в строительстве, но для золы приходится устраивать захоронение на специально оборудованных полигонах, так как она адсорбирует тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Есть также и другие пути переработки твердых остатков после сжигания, но все они требуют существенных дополнительных материальных затрат. Комбинированные технологии сжигания отходов при высокой температуре позволяют обезвредить золу и шлак. [3]

Некоторые авторы в своих работах описывают мнение, что опасность загрязнения окружающей среды токсикантами типа галоидированных диоксинов и фуранов при сжигании полимерных отходов несколько преувеличена и больше относится к старым мусоросжигательным установкам. При температурах 1200–1400 °С, характерных для современных

установок, эти вещества необратимо распадаются, а неразложившаяся часть поглощается в адсорбирующих фильтрах. На старых мусоросжигающих станциях выбросы диоксинов достигают 300 мкг на тонну топлива, а на наиболее современных – всего 0.6 мкг на тонну, то есть снижены в 500 раз. [20]

Таким образом, для того чтобы продолжать использовать полимерные материалы в современном мире, потребление которого растет с каждым днем, человечество должно незамедлительно разработать эффективные методы утилизации или уничтожения или переработки полимерных отходов.

Авторами зарубежных источниках описана роль управления отходами в контроле опасных веществ. Сортировка и утилизация - последние шаги в «жизни» продукта. Если продукты загрязнены химикатами, которые могут быть опасными для человека или окружающей среды, то обращение с отходами играет роль «пылесоса» в управлении веществами в рабочей цепи, которое проводят двумя различными способами: В процессе сортировки опасные соединения должны быть надлежащим образом отделены от потенциальных вторичных ресурсов. Если это невозможно, то эти продукты должны быть утилизированы безопасным способом. Кроме накопленного опыта, который показал, что некоторые химические вещества запрещается использовать, проводится изучение инструментов, используемых для поэтапной ликвидации этих химических веществ из техно сферы с учетом их влияния при загрязнении окружающей среды. Как показало исследование, управление отходами не может исправить ошибки, которые уже произошли в начале производственной цепочки. Опасные вещества могут быть успешно извлечены из используемых продуктов или отходов:

- если они в основном используются в промышленности, а не в домашних условиях;
- если они могут быть идентифицированы как части некоторых продуктов;
- если их концентрация в этих продуктах достаточно высока;

— если технические проблемы возникают, когда они загрязняют вторичное сырье;

— если есть международная поддержка для правильного обращения с отходами.

Управление материальными связями включает в себя этапы производства, потребления и утилизации, включая повторное использование, переработку и восстановление, если это возможно. [27]

2 Исследование перспективных направлений по утилизации твердых полимерных отходов

2.1 Устройство термической переработки резины и пластмасс

Существуют два основных пути по обращению с полимерными отходами.

Во-первых, это их утилизация, путем переработки в продукты аналогичного назначения и качества.

Во-вторых, это их обезвреживание путем термического разложения.

Предположено, что эксплуатационные и капитальные затраты по основным методам переработки отходов не превышают, а в некоторых случаях даже меньше, затрат на их уничтожение, к тому же в процессе утилизации не происходит загрязнения окружающей среды. Так же значительно положительным эффектом утилизации является факт, что образуемое при деструкции некоторое количество ценных продуктов может быть применено в различных отраслях народного хозяйства. По этим причинам утилизация является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы использования полимерных отходов. [4].

Можно выделить пиролиз полимерных отходов как наиболее перспективный метод переработки полимерных отходов, таких как отработанной пластмассы и пластмассовых изделий. Преимущество данного вида переработки заключается в том, что он позволяет получить высококалорийное топливо, сырье и полуфабрикаты, используемые в различных технологических процессах, а также мономеры, применяемые для синтеза полимеров [4].

Принцип работы аппарата по пиролизу заключается в утилизации отработанных резинотехнических изделий, изделий из пластмассы, и другие отработанные полимерные материалы. Утилизация в аппарате проводится посредством низкотемпературного разложения, ее результатом будет

получение высококалорийных топлив в газообразной, жидкой и твёрдой фазах. После деструкции полимерные соединения не требуют большой доочистки продуктов. На рисунке 1 приведена схема аппарата, реализующего данный процесс [4]. Аппарат предусматривает возможность использования тепла вырабатываемого в процессе пиролиза для подогрева воздуха в помещении цеха зимой.

Схема пиролизной установки представлена на рисунке 2.1

В ходе переработки полимеров образуются следующие продукты: технический углерод, мазутные и дизельные фракции, металлокорд, пиролизные газы.

Такое сырьё как металлокорд возможно применять на предприятия, которые занимаются переработкой металла для последующего его применения в промышленности.

Технический углерод возможно использовать в производстве высококачественного углерода, поставлять как наполнитель на производства, которые изготавливают резинотехническую продукцию.

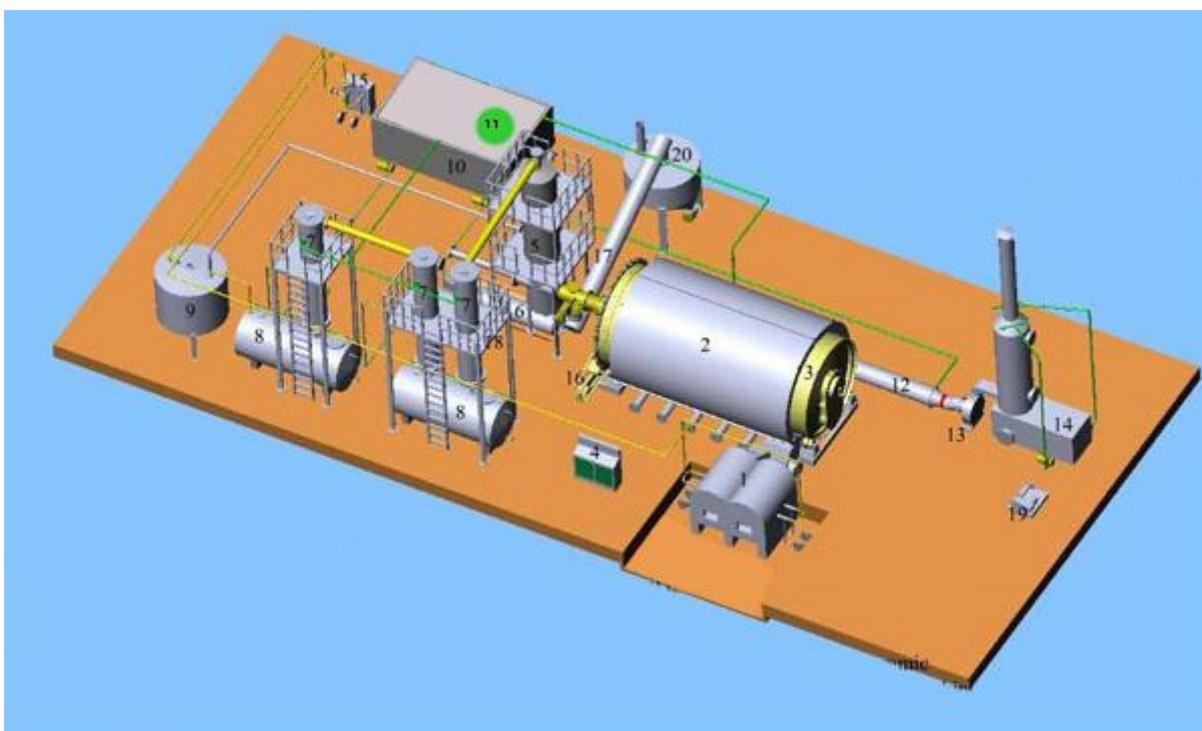
Часть пиролизных газов поставляется на технологические нужды аппарата, часть может сжигаться на факеле, или как в перспективе, может поставляться сторонним потребителям.

Практически полностью мазутные фракции соответствуют требованиям качества к мазуту марки М100. Данный мазут пользуется широким спросом среди многих потребителей и предприятий, например данное сырьё используется в котельных, речных портах.

Дизельные фракции, в зависимости от того каково будет качество сырья возможно использовать, как дизельное топливо, либо как составляющая товарного продукта.

С промышленных предприятий взимается уплата за переработку покрышек, шин и других резинотехнических изделий, ввиду того, что в большинстве случаев городские свалки не принимают данные виды отходов,

кроме того, в некоторых регионах переработка резины оплачивается бюджетом.



1. Система нагрева реактора; 2. Теплоизолированный корпус машины пиролиза; 3. Пиролизный реактор; 4. Пульт управления машиной; 5. Каталитическая колонна; 6. Емкость для тяжелой фракции пиролизного масла; 7. Система охлаждения пиролизных газов; 8. Емкость для легкой фракции пиролизного масла; 9. Гидрозатвор 10. Система охлаждения воды.
11. Встроенный вентилятор и система клапанов; 12. Дымоход; 13. Вентилятор дымоудаления; 14. Система очистки выхлопных газов; 15. Горелка для дожига газа; 16. Редуктор скорости; 17. Автоматический конвейер для удаления сажи; 18. Платформы обслуживания; 19. Роллер для выгрузки стали (корда)

Рисунок – 2.1 Схема пиролизной установки

В связи с тем, что необходимо наличие производственно-сырьевой базы, аппарат необходимо применять на предприятиях, которые занимаются переработкой бытовых и промышленных отходов. Кроме того, при

получении выгодно ценных компонентов и составляющих нефтехимического производства, например бензол и толуол, потребителями могут являться предприятия, занимающиеся химической промышленностью. [4]

Данному виду утилизации полимерных отходов, как пиролиз в настоящее время в России и за рубежом уделяется все большее внимание. Н данный момент в России все больше начинают появляться промышленные и полупромышленные установки различной мощности. Реализация проектов по производству пиролизных установок и аппаратов в современном мире решить не мало задач. Например: решение вопроса охраны окружающей среды и экологии; также вероятно частичное решение такой проблемы как дефицит ресурсов, будет производится значительно мощный энергетический ресурс, который позволит существенно экономить первичное сырье, такие как нефть, газ и уголь.

Разумеется потенциальными потребителями промышленных аппаратов по переработке отработанных, шин, резины и пластмасс будут организации задействованные в сфере переработки отходов производства и потребления. Это объясняется тем, что как правило у данных предприятий есть в наличии сырье для использования в этих установках. Потенциальными потребителями сырья, получаемого с помощью данной установки, могут быть организации нефтехимического комплекса, котельные и тепловые станции, а также те предприятия, которые испытывают потребность в дешевых материалах, топливе и сырье для нефтехимического производства. К тому же в дальнейшем вероятно создание автономных предприятий, задействованных в переработке отработанных резинотехнических продуктов и изделий из пластмассовых материалов.

Как уже было отмечено ранее, в современном мире уже существуют установки, предназначенные для переработкой пластмасс и полимерных отходов. Но фактически все они находятся на стадии полупромышленных образцов, и к тому же эти установки имеют один значительный недостаток, а именно взаимодействие греющего теплоносителя с продуктами пиролиза, что

делает достаточно затруднительным и требующим значительных затрат, а зачастую и вовсе невыполнимым разьединение товарных продуктов от продуктов сгорания теплоносителя. Необходимо заметить, что в рассматриваемой установке взаимодействие продуктов пиролиза с продуктами отработанных газов теплоносителя исключен.

2.2 Недеструктивная утилизация

Одним из направлений утилизации отходов является их вторичная переработка, т.е. рециклинг. Вторсырье образуется в процессе производства, переработки и применения различных полимеров.

Вторичная переработка полимерных материалов занимает несколько процессов, это их сбор, сортировка от ненужных материалов, очистка от посторонних примесей и загрязнений, уплотнение и затем гранулирование.

На данном этапе можно выделить два способа применения вторичных полимерных отходов:

— недеструктивная утилизация – непосредственная переработка уже использованных ранее полимеров после их очистки и гранулирования (механическая переработка) или повторное использование полимера после его химической модификации;

— деструктивная утилизация – деградация (деление) макрочастиц на фракции с меньшей массой частиц или на мономеры.

Далее будут описаны два этих способа утилизации.

2.2.1 Механическая переработка

Механической переработкой считают переработку которая существенно не изменяет химической структуры полимера. Конечным результатом механической переработки пластмассовых изделий является получение гранул (частицы, которые измельчены до нужного размера). Технология процесса получения гранул предусматривает введения

различных добавок, таких как стабилизаторы, модификаторы, красители и пигменты.

Перспективные технологические процессы для подготовки и переработки вторичных полимерных материалов предусматривают в основном переработку материалов в поле механических напряжений в расплаве и твердой фазе.

Упругодеформационное (экструзионное) измельчение полимерных материалов основано на воздействии комплекса явлений при пластическом течении полимеров в сложнопередеформированном состоянии (при сочетании давления со сдвигом). Технология измельчения вторичного сырья использует два физических принципа: ударное воздействие и резание. Новый физический принцип дробления заключается в «накачивании» упругой энергии в материал под действием высокого давления. При деформации сдвига эта энергия расходуется на образование новых поверхностей. Процесс сравнительно легко реализуется в экструдерах. В определенно-температурно-силовом режиме исходное сырье, загружаемое в шнековую машину в виде кусков, крошки, гранул и лент, выходит из головки в виде высокодисперсного порошка («муки») с частицами размером 10-600 мкм. Охлаждение узкой зоны измельчения до температуры на 5-10°С ниже перехода температуры полимера (особенно полиэтилена высокого давления) в вязкотекучее состояние обеспечивает хрупкое разрушение материала при сравнительно низких энергозатратах. [26]

На данный момент на экструзионных аппаратах получают целлюлозу, каучук, резиновую муку, порошкообразные термопласты и другие продукты представляющие ценность.

С экономической точки зрения, применение вторичных пластмасс для получения твердофазных смесей, является довольно перспективным проектом. Твердофазное смешение и совмещение полимеров осуществляется в твердом состоянии при одновременном воздействии высокого давления и деформации сдвига. После такой обработки смесь полимеров приобретает

одну общую температуру стеклования и представляет собой твердый раствор, который при нормальной температуре устойчив в течение неограниченного времени, но распадается при переходе в расплавленное состояние. Стабильность гомогенной смеси, полученной при таком твердофазном смешении, повышается при введении в нее третьего компонента – твердого мономера, который полимеризуется при деформации сдвига и препятствует гетерогенизации системы. [26]

Для утилизации отработанной упаковки ПЭТФ применяются широко известные механохимические способы, в данном процессе конечные изделия формируются из расплава полимера. Повсеместно признано что получения гранулята, который будет пригоден для использования с пищевыми продуктами, а именно, получения сырья для повторного его использования, является перспективным способом. Данный материал получают путем неоднократной перекристаллизации и экстракции при глубоком вакууме, применяя высокотехнологическое оборудование. Данный процесс требует сравнительно низких финансовых инвестиций и эксплуатационных расходов тем самым делая проект экономически привлекательным.

Сырье от упаковочных продуктов может быть использовано в технических процессах изготовления: например в процессе переработки в продукты вторичный ПЭТФ можно добавлять первичный материал, переплавлять в другие пластмассами и наполнять волокнами для производства деталей технического назначения. Очищенные ПЭТФ хлопья могут быть применены для приготовления множества товаров: волокон текстильных, штапельных и набивочных, покрытий для дна автомобилей, кровельных материалов и др.

Отходы пластика, которые не разделены на классы можно перерабатывать в готовые изделия, например, строительные. В данном случае пластик подвергают промыванию, измельчают и гранулируют, либо прессуют, чтобы увеличить прочность изделия.

Несмотря на то, что рециклинг материалов достаточно выгоден с экономической и технической точки зрения, данный метод утилизации не всегда осуществим. Это связано с тем, что отходы пластика содержат различные примеси других полимеров, а пластики различных видов должны быть чистыми, без посторонних включений. Кроме того, возникают и другие трудности в осуществлении данного способа утилизации, при каждой новой переработке полимера наблюдается частичная деграция, а также происходят изменения механических свойств. В связи с этим, гранулированные отходы чаще всего используют в качестве примеси к чистым полимерам.

2.2.2 Химическая модификация

Довольно перспективным методом утилизации полимерных отходов, является химическая модификация, в том числе прививка виниловых мономеров. Но данным метод пока не нашел широкого применения.

Модификация может быть проведена разными путями. Далее будет рассмотрены наиболее интересные из них. Метод, основанный на прививке к волокну различных мономеров, сшивка модифицированного волокна, использующая реакционную способность введенных функциональных групп, получение сополимеров, образование межмолекулярных химических связей под влиянием радиационного излучения.

Прививку мономера к волокнистому материалу можно осуществить различными способами, в том числе введением гидроперекисных групп, образующихся при предварительном окислении волокна, с помощью реакции передачи цепи в присутствии инициаторов. Также возможно осуществление прививки мономеров к волокну без предварительной активации за счет гидроперекисных групп, образующихся в процессе формирования волокна. [26]

Кроме достоинств волокнистых ионитов, ионообменные материалы, которые были получены на основе полимерных отходов, изделий из полипропилена, имеют некоторые собственные преимущества:

- применение этих материалов позволяет уничтожать отходы из ПП, в процессе увеличивая экономическую эффективность одного из наиболее крупнотоннажных современных производств и уменьшая уровень загрязнения окружающей среды органическими отходами жизнедеятельности человека;

- исходные продукты для синтеза имеют низкую стоимость, что существенно снижает цену конечного материала

- данные материалы могут быть использованы для очистки воды от техногенных загрязнений, в том числе от металлов и нефтепродуктов. [26]

Соединив отходы фенола, формальдегида и капрона возможно получить привитый сополимер, который будет обладать лучшей, чем у немодифицированного полиамида, совместимостью с фенолформальдегидными смолами. Данный сополимер в виде смолистых композиций может быть использован как связующий компонент для приготовления пресс-порошков и склеивания фанеры.

2.3 Деструктивная утилизация

Для отдельных видов отходов полимеров рациональными являются различные типы химической и термической переработки, заключающейся в конверсии исходных полимеров с образованием сырья для их производства или других ценных продуктов.

В промышленных масштабах реализована, например, деполимеризация капроновых отходов под действием фосфорной кислоты и перегретого пара. По одной из схем твердые капроновые отходы расщепляют совместно с концентратом экстракционных вод производства в аппаратах предварительной и окончательной деполимеризации. Парообразную смесь деполимеризата (до 25% капролактама) концентрируют до 80% в насадочной

колонне и затем подвергают очистке. Выход мономера составляет 75–80%. Он пригоден для повторного использования в производстве. [26]

Различными вариантами гидролиза можно перерабатывать пенополиуретановые отходы. По одному из способов гидролиза отходы в начале процесса измельчают, а затем отходы пенополиуретана обрабатывают водяным паром температура которого составляет 290–320 °С. Данный процесс дает возможность получить следующее сырье: многоатомный спирт, диамин и диоксид углерода, которые могут быть использованы для получения пенополиуретана [4].

Также широко известны способы деполимеризации отходов производства полиуретанов, которые предусматривают два основных направления: обработка активным органическим растворителем с последующим использованием полученных растворов или дисперсий и гликолиз. В результате гликолиза получают продукты, которые могут быть использованы в качестве реологических добавок, например в асфальтобетонных, универсальных и строительных мастиках, клеевых композициях, лакокрасочных материалах. Такие добавки используются для того чтобы улучшить некоторые показатели сырья, например: морозостойкость, теплостойкость, водостойкость.

Путем щелочного гидролиза могут быть переработаны отходы производства полиимидов. Полиимиды разлагаются до получения исходных мономеров – диаминов и тетракарбоновых кислот. Данным видом переработки отходов можно утилизировать полиимидные пленки.

Полиэтилентерефталат может быть деполимеризован до исходных компонентов – этиленгликоля и терефталевой кислоты – с использованием «сверхкритической» воды, действующей как кислотный катализатор. Терефталевая кислота отделяется при 350–400 °С на 100%, этиленгликоль – несколько меньше из-за протекания вторичных реакций. При критических условиях не требуется введения сильных кислот или оснований, процесс идет достаточно быстро и оказывается вполне экономичным. [26]

Существует еще методика переработки полимерных отходов. Глубокая химическая переработка вторичного полиэтилентерефталата с получением диметилтерефталата в процессе метанолиза или терефталевой кислоты и этиленгликоля в ряде гидролитических процессов. Но, к сожалению, данный способ имеет существенный недостаток в плане коммерции. Процесс деполимеризации достаточно дорогостоящий.

Широкое применение находят методы переработки отходов полимеров термического сырьевого рециклинга. Преимущество данного метода заключается в том что термический рециклинг может быть применен практически ко всем пластмассам, вне зависимости от их состава, использования пластмасс, примесей и наполнителей полимеров, и даже характера и вида отходов. В этом случае нет необходимости в предварительной сортировке отходов, их очистки или промывки от других органических веществ (бумажных наклеек, остатков содержимого, которое было в упаковках, резиновых прокладок и т.д.).

Используя аналогии с химической переработкой ископаемого угля или тяжелых остатков переработки нефтяных продуктов, можно выделить три основных составляющих этого процесса, отличающиеся химизмом реакций, а также составом и свойствами конечного продукта. Это – пиролиз, гидрокрекинг и газификация. [26] Пиролизом называют процесс при котором происходит термическая деградация связей между макрочастицами. Процесс пиролиза проходит без использования каких либо химических веществ. Гидрокрекинг основан на гидрогенолизе макромолекул в условиях повышенной температуры с равномерным увлажнением возникающих продуктов. [26]

Процесс газификации заключается в преобразовании органических веществ в смесь окиси углерода и водорода в процессе воздействия смеси кислорода и водяного пара.

Разложение при воздействии температуры большинства полимеров начинается при показателях термометра 150–200 °С и завершается при

температуре ниже 400 °С. Но есть исключения, термически стабильные полистирольных, фенольные и мочевиновых смолы, распадаются при температуре 600–800 °С и их распад сопровождается образованием значительных тяжелых остатков (кокса).

И только некоторые полимеры, такие как полиметилметакрилат или полистирол, при нагревании проявляют склонность к деполимеризации, которая может частично восстановить мономер. Но тем не менее большая часть связей макромолекул подвержена неупорядоченной деструкции с выделением структурных фрагментов в виде летучих частиц с малыми молекулярными массами: алифатические углеводороды с разной длиной цепи, ароматические углеводороды, окислы углерода, хлористый водород, вода, водород.

Существует несколько способов переработки полимерных масс высокотемпературным способом. Мономер стирол получают из отходов полимера стирола в реакторе с псевдосжиженным слоем. Проводят процесс сухой перегонки полимеров (термореактивных и термопластичных) с выделением метана, этана, водорода и HCl. Компоненты поливинилхлорида и полистирола нагревают в котле до 320–420 °С от 20 мин до 3.5 ч. Выводят жидкость, которая содержит бензол, толуол, ксилол, нафталин. В процессе нагревания из состава извлекают бензины с высоким октановым числом.

Есть информация о возможности применения отходов полимерных материалов при осуществлении процесса выделения металлургического кокса. На промышленных предприятиях проводились опыты по коксованию. Для этого использовали отходы полимеров и пластмасс, которые были предварительно измельчены при помощи ножевой мельницы и шнеков, устройство было оборудовано вентиляцией, с помощью которой осуществлялась подача раздробленных продуктов и очистки их от частичек пыли.

Преобразование смеси отходов пластмасс с пеком производилось на коксовых заводах «Валбжих» (Польша) в реторте объемом 50 м³

периодическим методом. Для этого приготавливали состав, включающий 2 т раздробленных отходов пластмасс и 13 т угольного пека. Пек и пластмасса засыпались в реторту послойно. Нагревание смеси проводилось в течение 38 ч до температуры 360 °С. [26] Затем было прекращен процесс нагревания и пек выделили в пустой сосуд. Образованный «реактивный пек» в процессе был раздроблен и подан в смесь угля в процессе поступления ее из угольного устройства в отсек коксовой батареи.

При сравнение результатов, которые были получены в процессе проведения опытов с компонентами без подачи пека и в опытах со смесями с подачей реактивного пека, показали, что использованные добавки в некоторой степени улучшили свойства полученного кокса.

Образование однородной смеси термораспада полимера и уменьшение времени процесса можно добиться воздействуя внешними источниками нагрева через теплопередающее устройство (юлок для проведения высоки температур блок или тепловая труба), разогретый до температуры, которая будет превышать температуру разложения твердого материала на 50–500 °С, на твердые материалы, находящиеся в вакууме или инертной среде. Действие проводится путем приближения твердого вещества к теплопередающему устройству с непрерывным усилием, которое осуществляет постоянное давление продуктов разложения в зазоре между твердым веществом и теплопередающим элементом в пределах от 0.3 до 50 атм. Данный способ пиролиза предлагается использовать для переработки отходов пластмасс (фторопласт-4, полиметилметакрилат), которые при термическом разложении выделяют большие летучие соединения.

Пиролиз является также методом утилизации наиболее крупногабаритного полимерного отхода – вторичного полиэтилена низкой плотности. Общеизвестно, что состав разложения пиролиза полиэтилена довольно сложен. Состав включает в себя как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды с молекулярными массами 16–1200. Основным

веществом пиролиза вторичного полиэтилена (ВПЭ) является воскообразное вещество с молекулярной массой порядка 690.

Известен способ высокотемпературной переработки полимерных отходов (полиэтилен, полипропилен, полистирол), который заключается в их предварительном смешении, растворении в нефтяной дистиллированной фракции с температурой кипения 30–540 °С при соотношении 1:5–1:20 и деструкцию в реакторе при 500–520 °С и массовой скорости 8–22 ч⁻¹, атмосферном давлении в присутствии катализатора следующего состава, масс. %: Na₂O 0.1–0.4; Fe₂O₃ 0.1–0.3; Al₂O₃ 8–12; редкоземельные металлы 0.01–5; SiO₂ [36]. При этом получают, масс.% на исходное сырье: газ до C₄ включ. (12.0); бензин Н.К. – 195 °С (38.0); дизельная фракция 195–350 °С (35.4); остаток >350 °С (12.5); кокс (2.0). [26]

Плазмохимическая переработка отходов осуществляется обработкой пластмасс в плазмотронах с образованием в определенном режиме высококачественного технического углерода и ценных углеводородных газообразных продуктов. Удельная поверхность технического углерода, полученного из полиэтиленовой пленки сельскохозяйственного назначения, составляет 105–125 м²/г, удельная адсорбционная поверхность – 160 м²/г, содержание влаги – не более 0.6%, зольность – не более 0.1%, масляное число – 100 мл/100г.[26]

2.4 Саморазлагающиеся полимеры

Самый известный способ утилизации отходов полимерных материалов основаны на их вторичном использовании либо термическом воздействии и сжигании с образованием полезных продуктов и энергии тепла. Такие способы считаются традиционными. В связи с тем, что возникают различного рода трудностей в процессе сборки, сортировки, очистки отходов полимеров объемы способа «рециклинга» не превышают 30–50%, а сжигание как правило в большинстве случаев приводит к загрязнению атмосферы. Такая проблемы существуют даже в развитых странах мина.

На данный момент предъявляются высокие требования экологической безопасности, что объясняется неблагоприятным состоянием окружающей среды в современном мире и обеспокоенностью ученых о дальнейшем развитии нашей планеты и состоянии животного и растительного мира. В связи с этим, встает необходимость поиска новых способов уничтожения полимеров и возможно разработка саморазлагающегося пластика под воздействием микроорганизмов (биodeградация), УФ-излучения (фотодеградация) и воды (гидродеградация).

2.4.1. Биоразлагаемые полимеры

На данный момент существует значительно радикальный и экологический способ решения проблемы переработки полимерных отходов. Этот способ представляет собой производство и применение большого количества разнообразных полимерных материалов, которые будут сохранять эксплуатационные характеристики только в течение периода использования продукта, в дальнейшем полимеры будут претерпевать физико-химические и биологические изменения в процессе воздействия факторов окружающей среды и будут вовлечены процессы природной биосистемы. Другими словами, выше были описано свойства биоразрушения полимеров.

Биоразрушение – это химическое разрушение, происходящее в процессе биохимической реакции, катализируясь ферментами, которые образуют микроорганизмы.

Свойства полимеров разрушаться и усваиваться микроорганизмами во многом зависит от некоторых их структурных характеристик. Наиболее важными из них являются молекулярная масса, химическая природа полимера, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура. Природные и синтетические полимеры, которые содержат в себе связи, легко подвергающиеся гидролизу, обладают высокой

способностью к биодеструкции. Существование заместителей в полимерной цепи безусловно способствует их биодеструкции.

Рассмотренные выше деградиционные свойства способствуют снижению молекулярной массы полимера. В процессе возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, которые имеют на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы. В современном мире известны различные технологические способы производства биоразлагаемых пластмасс. Далее будут выделены некоторые из них. [26]

Ученые селекционеры выводят различные штаммы микроорганизмов, которые способны осуществлять деструкцию полимеров. Биоразложение данными штаммами микроорганизмов наиболее подвержены такие полимеры как например поливиниловый спирт.

В Японии ученым из почвы удалось вывести *Pseudomonas SP*, которые способны вырабатывать ферменты, разлагающие поливиниловый спирт. После разрушения макроцепи ее части полностью будут усвоены бактериями. Применяют данные бактерии на водоочистных сооружениях. Их добавляют к активному илу, это делается для того чтобы очистить сточные воды от полимерных отходов.

Также есть данные о том, что почвенные бактерии способны разрушать полиэтилен, полипропилен и полистирол, как известно данные виды отходов составляют большую часть от бытовых отходов. При смешивании стироловых единиц полистирола с небольшим количеством другой субстанции образуются «крючки», за которые могут зацепиться частицы сахарозы или глюкозы. Сахара «висят» на стироловых цепочках, как подвески, составляя всего 3% от общего веса полученного полимера. Но бактерии *Pseudomonas* и *Bacillus* замечают присутствие сахаров и, съедая их, разрушают цепи полимера. В результате, в течение нескольких дней пластики начинают разлагаться. [26]

Следующий подход представляет собой синтез биоразлагаемых полимеров с помощью методов биотехнологии. Были обнаружены бактерии, обитающие в почке, которые могут синтезировать полимерные материалы в качестве внутриклеточного резервного вещества. Эти штаммы микроорганизмов способны запасать полимерные вещества, если создать для этих бактерий неблагоприятные условия, в которых они вынуждены будут бороться за выживание. Если же условия существования бактерий оставить благоприятными, то они будут использовать довольно различную гамму органических веществ, перерабатывая которые будут производить необходимую для жизни энергию и создавать вещества, требуемые для строительства клеток. Таким образом, у бактерий не будет необходимости заготавливать что-то с запасом. Создавая микроорганизмам неблагоприятные условия и не предоставляя неподходящие питательные вещества, бактерии начнут нарабатывать полимерные вещества и запасать их внутри клетки.

Из полученных биосинтезом (например, путем ферментации сахара с помощью бактерий *Alcaligenes entrophys*) существуют способные к естественному биологическому разрушению термопластичные полимеры фирмы «ICI» (США и Великобритания), их называют биополы. Эти пластмассы представляют собой высококристаллические алифатические полиэферы типа полигидроксибутиратов. Поли-3-гидроксибутират относится к термопластам и по своим физическим свойствам аналогичен полипропилену. Но к сожалению, данный полимер не устойчив к воздействию растворителей и имеет низкую теплостойкость. Данное производство полимеров и изделий из него возможно будет достаточно популярно и перспективно в широких объемах по двум основным причинам. К первой причине можно отнести то, что для образования промышленных полимерных материалов используются возобновляемые ресурсы, ко второй причине относится способностью данных полимеров к полному биологическому разложению в условиях окружающей среды, и при этом не выделяются вредные вещества в окружающую среду.

Далее будет рассмотрен способ образования биоразлагаемых пластмасс, которые имеют химическую структуру, похожую на структуру природных полимеров.

Если биodeградируемые полиэфиры с необходимыми товарными свойствами можно получить на основе только гидроксикарбоновых кислот, то пластмассы, в состав которых входят крахмал, целлюлоза, хитозан или протеин, представляют собой, как правило, композиционные материалы, содержащие самые различные добавки. При этом приоритетной задачей является решение проблемы соотношения компонентов, обеспечивающих, прежде всего, биоразлагаемость системы, высокие физико-механические свойства и приемлемую цену. [26]

Наиболее широко из ряда природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используется крахмал. Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой пленки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы: глицерин или полиоксиэтиленгликоль. Из композиции, содержащей наряду с крахмалом, амилозу и незначительное количество слабых кислот, экструзией получают листы, из которых формованием с раздувом изготавливают изделия для упаковки. [26]

На двухшнековом экструдере осуществляют переработку пластмасс, которые содержат примеси обычного и высокоамилозного крахмала, пластифицированных глицерином, мочевиной и полиэтиленгликолем с молекулярной массой более 3000. В процессе получают гранулы, далее эти гранулы экструдировать пленку, оформляют в виде рукава со степенью раздува 3.0, усадкой 14% и прочностью 10 Мпа. Полученную биоразлагаемую, компостируемую пленку возможно использовать для упаковки, в сельском хозяйстве, в офисах, для бытовых нужд.

При получении термопластика, в качестве возобновляемого природного биоразлагаемого материала, активно предлагаются и другие полисахариды, такие как например: целлюлоза, хитин. Полимерные материалы, которые получают при взаимодействии целлюлозы с

эпоксидными соединениями и ангидридами дикарбоновых кислот, примерно за 3 – 4 недели практически полностью разлагаются в компостных ямах. При помощи формования из таких материалов получают, одноразовую посуду, пленки, упаковку, тару для напитков и т.д.

Производителей биоразлагаемых материалов привлекают также и белки или протеины. Сталкиваясь с проблемой упаковки пищи, продуктов питания и изготовления коробок для продуктов потребления была создана пленка на основе цеина. Другими словами цеин – это гидрофобный протеин.

Полимерные пленки, пластифицированные глицерином были получены в процессе затвердевания в парах формальдегида. При увеличении объема пластификации глицерином увеличивается эластичность, гибкость, способность произвести достаточно длинную пленку и способность пленки абсорбировать водяной пара. Учеными сделаны выводы, содержание глицерина влияет на биоразлагаемость пленки также как и степень сшивки. Термопластичные биоразлагаемые материалы возможно получать и с другими видами белков, таких например как производных серина, казеина, натуральных продуктов, содержащих кератин.

Изготовление биоразлагаемых полимеров с использованием природных ресурсов, а именно полисахаридов, белков, довольно перспективно и интересно, в первую очередь потому что используемые ресурсы исходных материалов постоянно возобновляются и, можно говорить о том, что эти ресурсы не ограничены. В связи с этим основной задачей исследований остается разработка биоразлагаемых полимерных материалов, которые имели бы свойства синтетических многотоннажным полимеров.

Значительной проблемой в исследованиях занимают попытки придать свойства биоразложения уже освоенным многотоннажным промышленным полимерным материалам, таким как например полистиролу, полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полиэтилентерефталату. Перечисленные выше полимерные материалы и их отходы, если их подвергать захоронению, могут храниться практически «вечно». В связи с этим перед многими учеными

и деятелями остро стоит вопрос о придании этим полимерам свойств биоразложения. И на данный момент в современном мире идет активная разработка по следующим направлениям:

— получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера;

— направленный синтез биodeградируемых пластических масс на основе промышленноосвоенных синтетических продуктов. [26]

Процесс компаундирования полимерных материалов с заведомо известными биodeградируемыми компонентами, является очевидным приемом придания биоразлагаемости синтетическим пластмассам, которые находят широкое применение в современном мире.

Для того что бы ускорить процесс биоразложения полимеров на основе полиэтилена, полипропилена или полиэтилентерефталата было решено вводить в них пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, которые содержат карбонильные группы. В результате, получаются полимерные материалы, которые подлежат применению в течение 8–12 недель, затем данные материалы начинают биоразложение. Остатки полимерных пленок полностью исчезают при бороновании и запахивании например в сельском хозяйстве, и при этом они служат разрыхлителями почвы, но в конечно итоге данные полимерные вещества полностью деструктируют.

Крахмалонаполненные полимерные материалы представляют существенный интерес для организаций, которые занимаются промышленным производством биоразлагаемых пластмасс. Некоторыми предприятиями разработаны и применены производство и реализация полимеров на основе воспроизводимого растительного сырья с применением синтетической основы. Данный продукт может быть использован в упаковочной промышленности.

2.4.2 Фотодеградация и гидродеградация

Ко второй условной группе самоуничтожающихся полимерных материалов относятся фотодеструктурируемые полимеры. Необходимо отметить, что под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света фотодеградация присуща для большинства полимеров, но осуществляется разложение с очень медленной скоростью.

К главным цепям полимеров во время синтеза присоединяются фотоактивные группы в количествах, не влияющих на физико-химические свойства изделий. Эти группы при поглощении ультрафиолетовых лучей используют их энергию для разрушения полимерных цепей, как следствие полимерные материалы становятся хрупкими и распадаются под действием атмосферных факторов. Но при этом изделиями необходимо обеспечить определенно необходимый срок службы. Именно для того что бы продлить срок службы вместе с активаторами распада в состав полимерных материалов добавляют стабилизаторы.

Необходимый срок службы полимерного изделия определяется некоторыми критериями: химической природой активаторов и стабилизаторов, фотодеградации и их соотношением.

В качестве стабилизаторов и активаторов процесса фотодеградации применяются различного рода органические соединения, которые должны отвечать жестким требованиям технологии производства пластмассовых изделий и их эксплуатации. Реакции деструкции полимеров, которые содержат отдельные виды фотоактиваторов, продолжаются даже после прекращения воздействия на них ультрафиолетовым светом.

Выделим некоторые светочувствительные полимерные материалы такие например как сополимеры этилена с окисью углерода, стирол с винилкетонами, полиолефиновые пленки с акриловыми покрытиями. Необходимо заметить, что в процесс саморазрушения полимеров включаются и микроорганизмы, это происходит на определенной стадии фотодеструкции.

Пленки, применяемые для мульчирования, получают из полиолефинов, путем введения в состав светочувствительных добавок, а именно дитиокарбамата железа и никеля или соответствующих пероксидов.

Предложено использовать различные металлоорганические соединения в качестве фотосенсибилизирующей добавки. Так, например полимерная пленка, изготовленная на основе полиэтилена при высоком давлении, которая содержит фотосенсибилизатора в качестве производного бисферроцена, будет мапоразрушена за 2 – 4 месяца в условиях умеренно-холодного климата.

Другим способом введения хромофорных групп является сополимеризация этилена с карбонилсодержащими мономерами. Известно, что сополимер этилена с 0.5–1.5% оксида углерода полностью теряет исходные физико-механические свойства при старении в естественных условиях до 0.5–1.5 месяца. [26]

Представляет интерес модифицирование вторичного полиэтилена побочными продуктами синтеза полиолефинов – атактическим полипропиленом и низкомолекулярным полиэтиленом для получения фоторазрушающейся пленки сельскохозяйственного назначения. [26]

Необходимо отметить, что применение фотодеградации ограничено на данный момент значительно узкой номенклатурой полимерных изделий для одноразового применения и не исключает необходимости свалок. Данный факт связан с тем, что время разложения таких отходов в среднем такое же как и время разложения бумаги или картона. К тому же, продукты распада таких отходов также загрязняют окружающую среду.

К условной третьей группе самоуничтожающихся полимеров относятся композиционные либо сополимерные материалы, которые содержат компоненты (фрагменты молекулярной цепи), способные растворяться в воде или водных растворах кислот, щелочей, солей.

Когда отходы попадают на свалки, запускаются процессы их полного или частичного разложения. Почвенная влага запускает механизмы

дальнейшей микробиологической деградации. Упаковки, изделия из полимеров, которые способны растворяться в воде изготавливают на основе поливинилового спирта, поливинилпирролидона, смесей поливинилового спирта, полиоксиалкиленов с совместимыми с ними полимерами или из соответствующих сополимерных продуктов.

Важно заметить, что при растворении в воде изделия из полимерных материалов подвергаются полной биологической деструкции и при этом образуют безопасные для окружающей среды вещества, такие как вода и углекислый газ.

3 Исследование путей повышения эффективности утилизации твердых полимерных отходов

3.1 Особенности утилизации твердых полимерных пластмасс

В процессе переработки полимерные отходы изменяются. Изменения касаются качественного состояния, при воздействии на полимеры они становятся промежуточными продуктами сначала первого, а затем последующих уровней, а затем изготавливаются различного рода изделия. Уровни переработки отработанных полимерных материалов, представлены по промежуточным продуктам, и показаны на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 - Изменение качественного состояния сырья в процессе переработки амортизированных пластмассовых изделий

На схеме представлено четыре уровня переработки по мере нарастания технологических воздействий на материалы. Каждый последующий промежуточный продукт получается из предыдущего при введении энергетических, финансовых, материальных и других ресурсов и приобретает более высокие потребительские свойства, также увеличивается цена, относительно предыдущего этапа, но его производство требует дополнительных затрат.

Проведение анализа промежуточных продуктов (последовательно получаемых в результате обработки качественных состояний) показывает возможность обосновать разделение производственной системы на подсистемы по функционально-целевому признаку. Функциональная структура гибкой производственной системы переработки вторичных полимеров представлена на рисунке 3.2.

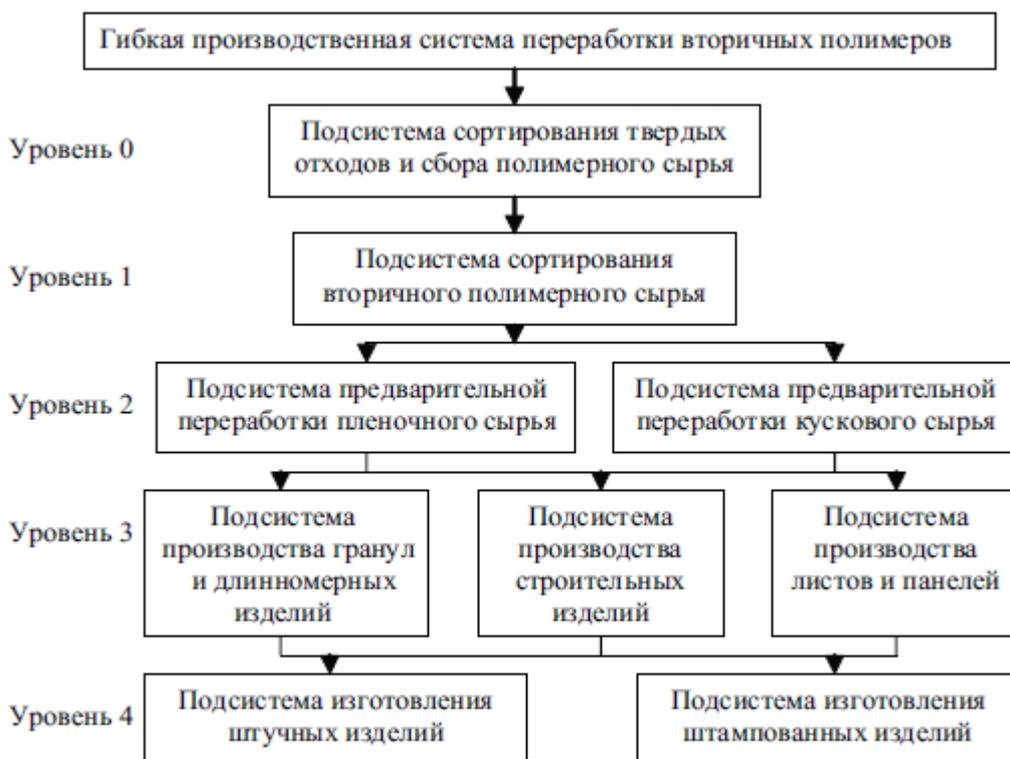


Рисунок – 3.2 Функционально-целевая структура ГПС переработки вторичных полимеров

Сортировку твердых отходов и сбора вторичных полимерных материалов как правило проводят вне территории перерабатывающей организации, поэтому ей присвоен нулевой уровень переработки отходов. Очевидно, что от того как будет проведена работа на данном уровне будет зависеть качество работы всей производственной системы. Качественная работа, проведенная на данном уровне будет определять не только производственно-технологическими приемами, но и рекламные, маркетинговые и социальные технологии. Чтобы простимулировать и задействовать жителей в процесс первого уровня, необходимо его сделать коммерческим, т.е. принимать сортированные отходы за плату. Передача переработанных, отсортированных вторичных пластмасс простимулирует жителей сельских населенных, позволит им получить дополнительный доход и как следствие данный процесс благотворно скажется на окружающей среде и экологии.

Технологическая операция сортировки твердых отходов на месте их образования требует всестороннего изучения и совершенствования, так как данный этап особенно важен. Функциональная структура подсистемы сортировки твердых отходов и сбора полимерного сырья представлена на рисунке 3.3.

Для того что бы получить необработанное вторичное полимерное сырье их нужно выделить из свалки отходов на месте их образования, и доставить в пункт накопления. Из навала отходов выделяются загрязненные куски пластмассы различных размеров и формы, в том числе упаковочная пленка. В пунктах накопления полимерные отходы спрессовывают в тюки, кусковые отходы раскладывают в контейнеры или мешки, затем, накапливают тару и отгружают на перерабатывающую организации.

Как оказалось, основная проблема обращения с полимерными отходами является не отсутствие технологий утилизации (так как, современные технологии способны утилизировать и обезвредить около 90 % от общего количества образующихся отходов), а проблема заключается в том что достаточно сложно отделить полимерные отходы от остального

мусора и разделить различные полимерные компоненты. Разумеется, в настоящее время найдено достаточно количество технологий, которые позволяют разделять отходы на компоненты, но как правило, пока эти технологии остаются достаточно дорогостоящими и сложными. Более прогрессивные технологии извлечения полимеров из общей массы отходов подразумевают ту или иную форму участия общественности — организацию центров по сбору втор сырья или его покупки у населения, мероприятия по раздельному сбору отходов на улицах с помощью специальных контейнеров или организацию системы раздельного сбора отходов на бытовом уровне. [27]

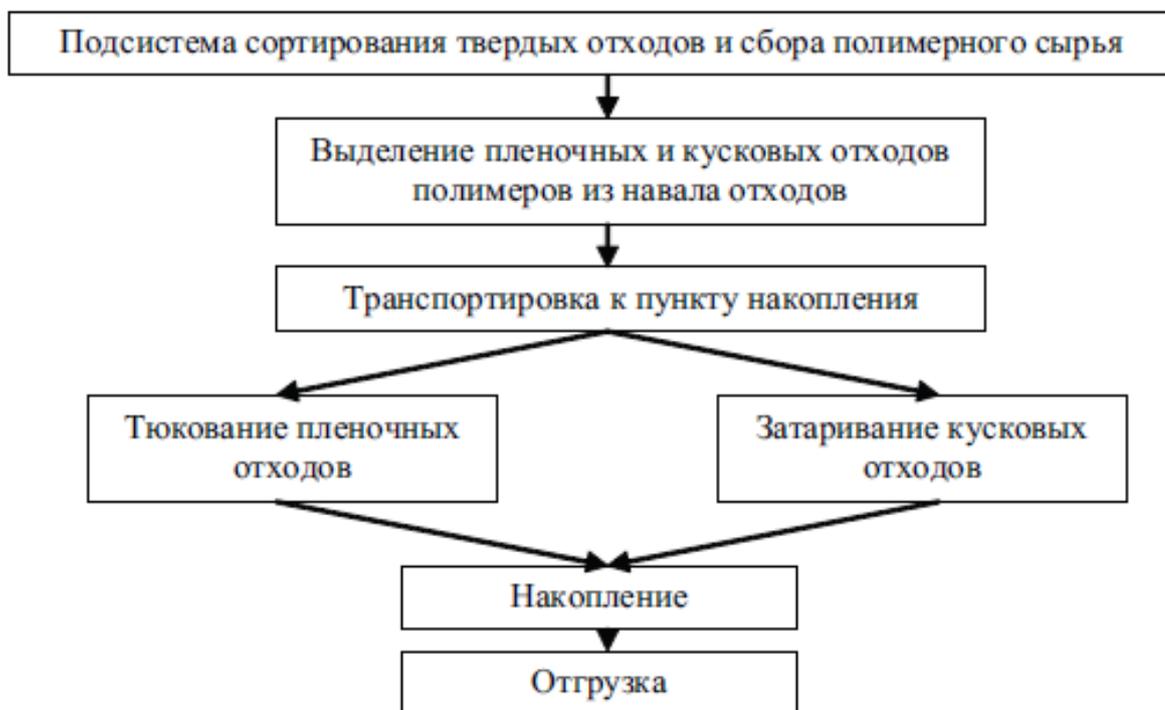


Рисунок – 3.3 Функционально-целевая структура подсистемы сортировки твердых отходов и сбора вторичного полимерного сырья

Первый уровень переработки выполняется на территории перерабатывающего предприятия подсистемой сортирования вторичного полимерного сырья: полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ), полистирола

(ПС), поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Функционально-целевая структура подсистемы представлена на рисунке 3.4.

Первая стадия технологии утилизации ПЭТФ-отходов обычно включает в себя ручную сортировку отходов по внешнему виду, отделение полимерных компонентов из общей массы отходов и разделение пластмасс друг от друга по химическому типу и цвету. Проведение сортировки требует некоторого навыка в умении визуально различать типы пластмасс. Сортировку облегчает наличие на большинстве упаковок шифров с наименованием материала, из которого они получены. Тара из полиэтилентерефталата имеет маркировку с кодом SPI № 1 (коды, определенные «Обществом пластиковой промышленности»). [27]

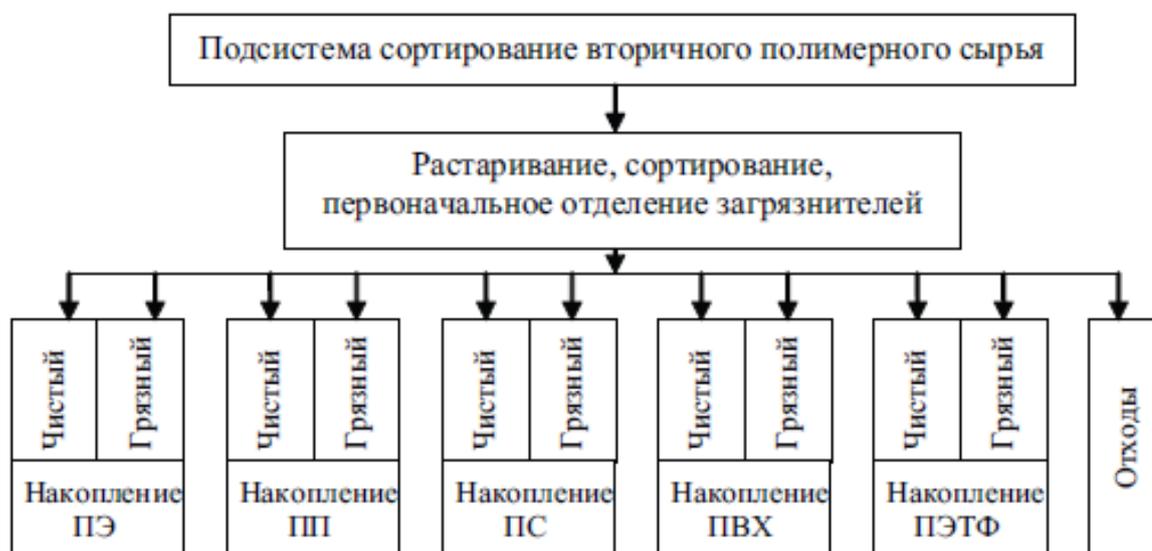


Рисунок – 3.4 Функционально-целевая структура подсистемы первого уровня ГПС (сортировки вторичного полимерного сырья)

Сырье доставляют на предприятие спрессованным в тюки, мешки, контейнеры или другую тару.

На данном производственном участке ставятся следующие задачи: развязывание тюков, извлечение сырья из контейнеров, сортирование по видам полимеров, габаритам, степени загрязненности и видам загрязнителя.

Сырье перемещают в накопители, которые представляют собой специализированные устройства, такие как бункеры или контейнеры, расположенные в специально отведенных местах площадки. Количество видов полимерных материалов, и количество бункеров-накопителей, как правило, определяется объемами и стабильностью поступления на перерабатывающее предприятие сортируемого сырья. Кроме того в самих накопителях также происходит отделение загрязнителей, например стекла, картона, бумаги и др. Затем производится предварительная очистка сильно загрязненных частей.

Пленочные отходы подвергают предварительному измельчению, мойке, окончательному измельчению, агломерированию. При необходимости в агломерат добавляют наполнители, модификаторы, красители. Некоторые технологические операции могут быть пропущены при условии, что это может быть предусмотрено технологическими картами. Готовое скускованное сырье направляют в бункер-накопитель или контейнер, в дальнейшем сырье будет переработано или загружено в тару для передачи заказчику. [23]

3.2 Особенности утилизации полимерных композиционных материалов

Все способы утилизации армированных ПКМ объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), чтобы выделить армирующий наполнитель (волокно), с получением на выходе различных продуктов переработки. В настоящее время условно рассматривают три метода утилизации: физические, химические и термические [8].

Перспективными физическими методами утилизации в настоящее время являются механические и радиационные. К механическому способу можно отнести измельчение, дробление и перетирание, конечным материалом которого является рециклат (продукт утилизации ПКМ), степень измельчения может быть различной. Технологическое исполнение механических производств может быть различным. Это могут быть обычные

шредеры и измельчители, из наиболее сложных устройств можно отметить воздушный измельчитель-разделитель типа «зигзаг». Чтобы описать процессы дробления используют теорию измельчения П.А. Ребиндера, которая основывается на том, что производится работа разрушающая материал, которая состоит из усилий, затрачиваемых на преодоление упругой и пластической деформаций, а также усилий, требуемых для образования новой поверхности. Общий принцип радиационных методов основан на разрушении (деструкции) полимерной матрицы под действием высокоэнергетического излучения. [9]

У радиационного метода можно отметить преимущество, оно заключается в том что метод является универсальным. Все дело в том, что под действием высокоэнергетического излучения разрушению подвергаются практически все полимерные матрицы, при этом наполнитель остается неповрежденным (как правило только для углеродных волокон). У данного метода есть недостатки. Отмечается излишняя радиационная нагрузка на окружающую среду и человека, также утилизации подлежат преимущественно тонкослойные отходы армированных пластиков (при толщине практически до нескольких миллиметров). Но, тем не менее, активно ведутся исследования в этом направлении и, не смотря на то что у этого метода есть ряд недостатков, считают, что в будущем он может стать одним из основных методов утилизации некоторых видов армированных пластиков благодаря своей энергоэффективности и деструкции полимеров. Но говорить о эффективности подхода преждевременно, ученым предстоит тщательное изучение и усовершенствование методологии.

Существуют разработки по утилизации ПКМ с применением химических методов, которые основываются на деполимеризации, то есть химическом разрушении полимерного связующего, при этом продуктом будет являться волокно. В данном направлении, выделяют некоторые перспективные методы: сольволиз, термокатализ и окисление в псевдосжиженном слое.

Сольволиз в данном примере является частным случаем термокатализа но отличается тем, что в процессе сольволиза в качестве среды используются различные жидкости, такие как сверхкритическая вода, спирты, с катализаторами в виде солей щелочных металлов для деполимеризации матрицы, а в случае термокатализа используют любые другие среды. [8]

Термокаталитические методы имеют преимущества: низкое энергопотребление, высокая селективность процесса по полимерным связующим (90–98%) и сохранение свойств армированного наполнителя.

Также можно выделить основные недостатки термокаталитических методов переработки отходов композиционных материалов: сложность контроля технологического процесса переработки армированных пластиков с последующей утилизацией вредных реагентов и продуктов распада полимерной матрицы, сложность технологического оборудования из-за необходимости вести процесс при высоких давлениях (до 3,5 МПа, в отдельных случаях – до 29 МПа), а также селективность реагентов для деполимеризации связующего, т. е. для каждого утилизируемого связующего требуется подбирать состав исходных реагентов. [8]

Переработка углепластиков с помощью процесса сольволиза широко применяется в Японии. Отмечается компания Hitachi Chemical, которая добилась особенных успехов в этой области. Данный процесс проводят при низком давлении, приблизительно до 2 ат, и температуре не более 200°C. Главными преимуществами данного метода можно отметить сравнительную простоту аппаратного оформления, энергоэффективность процесса утилизации, а также то, что продукты разложения эпоксидного связующего возможно использовать при вторичном синтезе эпоксидных смол. На выходе получают следующие продукты: деполимеризованное эпоксидное связующее и волокно.

Окисление в псевдосжиженном слое является частным случаем термокатализа, которое было разработано в Ноттингемском университете под

названием fluidized bed process (FBP). На рисунке 3.5 представлена общая схема процесса.

Далее описана технология данного процесса. В ванну с твердым дисперсным наполнителем, например песком, помещают утилизируемый армированный ПКМ, а затем подают горячий газ (нагретый до температуры от 450 до 550°C), обогащенный кислородом (воздухом). Нагретый газ просачивается через слой песка, который окисляет полимерное связующее, в последующем горячий воздушный поток относит волокна и продукты окисления полимерного связующего из зоны реакции. Волокна в циклоне отделяются от продуктов окисления полимерного связующего. Недоокисленные соединения полимерного связующего полностью окисляются в камере сгорания. С помощью данного процесса можно справиться с различными загрязнителями ПКМ – любые органические материалы (полимеры, краски, пены) окисляются, а металлы (металлическая проволока, крепеж и вставки) остаются в псевдоожиженном слое. [8]

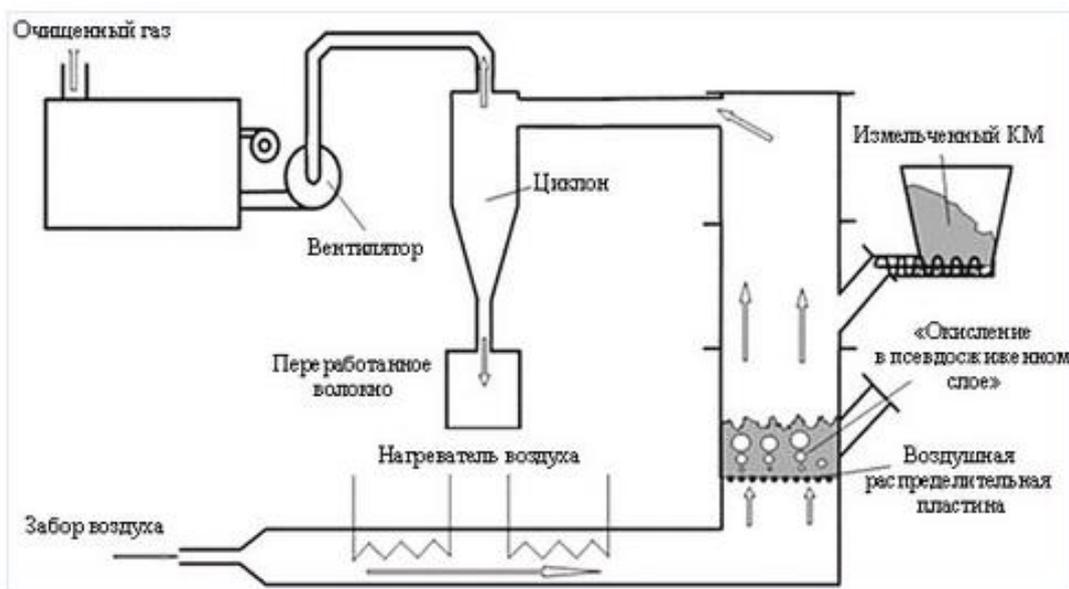


Рисунок 3.5 - Схема процесса «окисление в псевдоожиженном слое» с ЦИКЛОНОМ

ПКМ также можно утилизировать термическими методами. В зависимости от количества кислорода можно отметить сжигание, если кислорода не достаточно применяется газификация, и при полном отсутствии кислорода применяется метод пиролиза. При сжигании ПКМ происходит ликвидация полимерного материала. Этот метод является нецелесообразным, объясняется это тем что единственный продукт, который возможно будет использовать в процессе сжигания, является тепловая энергия. К тому же, как было упомянуто ранее, в процессе сжигания выделяются загрязняющие вещества, которые неблагоприятным образом влияют на окружающую среду, а именно воздушных и водных бассейнов, именно поэтому данный метод утилизации во многих странах Европейского союза запрещен.

В современном мире пиролиз является самым распространенным методом утилизации армированных пластиков.

Пиролиз можно условно разделить на

- низкотемпературный при котором температурный режим составляет от 300 до 500°С, и продуктами которого является волокно, а также масла и твердые вещества – продукты распада полимерного связующего;
- среднетемпературный при котором температурный режим составляет от 500 до 800°С, при этом режиме продуктами являются волокно, масла и газы, в меньшей степени продуктами будут твердые вещества;
- высокотемпературный – температура от 800 до 1500°С, основные продукты – волокно и пиролизные газы, выход твердых веществ и масел незначителен.

Процесс пиролиза осуществляется при полном отсутствии кислорода, часто используется среда инертного газа, например азота. Условная схема процесса представлена на рисунке 3.6



Рисунок 3.6 - Схема процесса пиролиза армированных пластиков

Оборудование для осуществления пиролиза и процесс практически идентично процессу в нефтяной отрасли, за исключением только способов нагрева. При помощи СВЧ-излучения, токов высокой частоты, электрической дуги производят нагрев материала, также могут быть использованы и комбинированные способы с применением теплоносителей.

Преимуществами пиролиза являются высокий выход волокон при оптимизированном процессе, использование теплоты от разложения полимерного связующего, универсальность оборудования, хорошая адгезия эпоксидного связующего к переработанным волокнам армированного пластика и широкие возможности коммерческого применения. К недостаткам процесса следует отнести неравномерность прогрева рабочей зоны реактора и, как следствие, разложение связующего может быть неполным, а также необходимость обезвреживания пиролитических газов, которые содержат соединения опасных веществ. [8]

Методом пиролиза возможно утилизировать полимерные материалы с термостойкими наполнителями, такие как стекловолокно и некоторые марки углеродных волокон. Необходимо подбирать технологические параметры пиролиза если производится переработка углепластиков, это связано с тем, что при неоптимизированном процессе свойства углеродных волокон могут уменьшиться на 30–40%.

Также пиролиз является наиболее подходящим способом утилизации таких материалов как органопластик. Если применять режимы низко- и

среднетемпературного пиролиза, то возможно получение не только сырья для производства активированного угля, но и извлечение горючих пиролизных газов и масел, которые являются пригодными для рекуперации.

3.3 Пути повышения эффективности утилизации твердых полимерных отходов

В соответствии с ГОСТ Р 54533-2011 процедуры отдельного сбора полимерных отходов необходимы, если производственной задачей является утилизация мономеров или других исходных продуктов.

Для механической переработки и, безусловно, для всех действий по утилизации полимерных отходов требуются надежный автоматический контроль над ходом процесса и комплексный производственный контроль. Эти процедуры должны включать в себя разработку специальных инструкций по эксплуатации и технических условий, относящихся к полимерным отходам, подвергаемым утилизации, включая, при необходимости, правила оценки соответствия.

Хотя переработка и утилизация полимерных отходов относительно новый и быстро развивающийся сектор промышленности, предпринимаются значительные усилия на национальных и региональных уровнях в целях обеспечения законодательных и нормативных (стандартизованных) требований для одного и более рыночных секторов. Наличие законодательных и нормативных требований должно быть учтено пользователями настоящего стандарта.

В интересах обеспечения соответствия международному стандарту усилия при разработке настоящего стандарта были направлены на то, чтобы избежать терминологии, которая не избежала противоречий различных законодательных и нормативных требований. Содержание таких терминов и определений, включенное в настоящий стандарт, содержит в себе различные интерпретации. Приведены специальные примеры для того, чтобы показать,

может ли материал быть определен как отход, перед тем как его утилизируют. [25]

В соответствии с СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления» обращение с каждым видом отходов производства и потребления зависит от их происхождения, агрегатного состояния, физико-химических свойств субстрата, количественного соотношения компонентов и степени опасности для здоровья населения и среды обитания человека.

Степень (класс) опасности отходов определяется в соответствии с действующим нормативным документом расчетным и экспериментальным путем.

Допускается временное складирование отходов производства и потребления, которые на современном уровне развития научно-технического прогресса не могут быть утилизированы на предприятиях.

Различают следующие основные способы складирования:

— временное хранение на производственных территориях на открытых площадках или в специальных помещениях (в цехах, складах, на открытых площадках, в резервуарах и др.);

— временное складирование на производственных территориях основных и вспомогательных (дочерних) предприятий по переработке и обезвреживанию отходов (в амбарах, хранилищах, накопителях); а также на промежуточных (приемных) пунктах сбора и накопления, в том числе на терминалах, железнодорожных сортировочных станциях, в речных и морских портах;

— складирование вне производственной территории - на усовершенствованных полигонах промышленных отходов, шламохранилищах, в отвалах пустой породы, террикониках, золошлакоотвалах, а также в специально оборудованных комплексах по их переработке и захоронению;

— складирование на площадках для обезвреживания илового осадка от очистных сооружений.

Временное складирование и транспортировка отходов производства и потребления определяются проектом развития промышленного предприятия или самостоятельным проектом обращения с отходами.

Временное складирование отходов производства и потребления допускается:

- на производственной территории основных производителей (изготовителей) отходов,
- на приемных пунктах сбора вторичного сырья,
- на территории и в помещениях специализированных предприятий по переработке и обезвреживанию токсичных отходов,
- на открытых, специально оборудованных для этого площадках.

Временное хранение отходов на производственной территории предназначается:

- для селективного сбора и накопления отдельных разновидностей отходов;
- для использования отходов в последующем технологическом процессе с целью обезвреживания (нейтрализации), частичной или полной переработки и утилизации на вспомогательных производствах.

В зависимости от технологической и физико-химической характеристики отходов допускается их временно хранить:

- в производственных или вспомогательных помещениях;
- в нестационарных складских сооружениях (под надувными, ажурными и навесными конструкциями);
- в резервуарах, накопителях, танках и прочих наземных и заглубленных специально оборудованных емкостях;
- в вагонах, цистернах, вагонетках, на платформах и прочих передвижных средствах;

— на открытых, приспособленных для хранения отходов площадках. [28]

В таблице 3.1 представлена систематизация некоторых видов полимеров, которые в процессе своего жизненного цикла образуются в отходы. Для каждого вида полимера представлены возможные способы утилизации, которые можно применять в совокупности с другими методами, что сможет повысить эффективность борьбы с твердыми полимерными отходами.

Полимерные материалы, которые прошли вторичную переработку и из них было получено сырье, находят широкое применение в промышленности. Области применения очень разнообразны, сырье применяется в производстве множества изделий: от упаковочных материалов и пластиковых бутылок для различного рода напитков до деталей автомобилей и машин.

Значительный ряд достоинств и преимуществ имеет процесс использования вторичных полимерных материалов. Так, например, во многих случаях полимеры реализуются по стоимости, которая составляет на 20 – 5% ниже чем стоимость за оригинальные аналогичные полимеры.

Не менее важным является и экологический фактор. Большое преимущество заключается в том, что значительно меньше отходов приходится уничтожать или сжигать. Меньше материальных затрат, энергии производства и сырьевых материалов утрачивается на производство оригинальных полимерных материалов. К примеру, восстановление ПЭТ из использованной тары снижает расход материальных затрат на производство этого полимерного материала на 84%.

Таблица 3.1 – Систематизация способов утилизации изделий из полимеров

Виды полимеров		Наименование полимера	Изделия из полимеров	Способ утилизации полимера
Полимеризационные	Термопластичные	полиэтилен, ПВХ, полистирол	Строительные изделия, ПВХ панели, упаковочные изделия, одноразовая посуда, трубы, искусственная кожа, сумки, игрушки, мезурки	<ul style="list-style-type: none"> - термическая переработка, пиролиз, газификация - саморазлагающиеся материалы - штаммами микроорганизмов, способные разлагать полимерные отходы - щелочной гидролиз - плазмохимическая переработка
	Термореактивные	полиуретан, силикон	Детали автомобилей, подошвы для обуви, эластомеры, волокна, пенопласты	<ul style="list-style-type: none"> - переработка механическая и использование отходов для вторсырья, использование вторсырья в виде добавок - пиролиз - механическая переработка, измельчение до определенного размера - гидролиз - деполимеризации - гликолиз

Продолжение таблицы 3.1

Поликонденсационные	Термопластичные	капрон, поливинилхлорид, полипропилен, политетрафторатилен, полиметилметакрилат	Электротехнические изделия, сувениры, канцтовары, бижутерия, абразивные инструменты, тефлоновые покрытия посуды, электроизоляция, органическое стекло, пуленепробиваемые окна, шприцы	- полигоны - деполимеризация капроновых отходов под действием фосфорной кислоты и перегретого пара - пиролиз - глубокая химическая переработка - штаммы микроорганизмов, которые способны осуществлять деструкцию
	Термореактивные	фенолоальдегидные, мочевино-альдегидные, эпоксидные, полиэфирные, полиамидные, карбамидные смолы	Цистерны, корпуса лодок, электроизоляторы, рукоятки ножей	- щелочной гидролиз - термические методы сырьевого рециклинга - штаммами микроорганизмов, способные разлагать полимерные отходы

В соответствии с ФЗ-89 обработка отходов - предварительная подготовка отходов к дальнейшей утилизации, включая их сортировку, разборку, очистку; сбор отходов - прием или поступление отходов от физических лиц и юридических лиц в целях дальнейших обработки, утилизации, обезвреживания, транспортирования, размещения таких отходов;

На сегодняшний день наиболее продуктивным способом переработки отходов из полимеров считается создание промежуточных материалов для замены традиционных синтетических полимерных материалов. Основным преимуществом полимерного вторичного сырья над синтетическим считают его биологическую стойкость: полимеры практически не подвержены разрушению микроорганизмами и могут длительное время находиться в воде без угрозы для структуры. Для улучшения механических свойств в состав полимеров вводятся различные инертные добавки, например, пылевидная древесная стружка или волокна.

Но не все полимерные материалы могут быть переработаны в исходные материалы. Например, только небольшая часть ПС, которая была использована и образовалась в отход, может быть перерабатывается в исходные продукты. Упаковочные материалы, изоляционные панели, утепляющая обшивка труб и другие виды продуктов, в которых сочетаются наиболее полезные свойства термоизоляция, шумопоглощение и ударопрочные свойства вторичного полистирола, являются примерами повторного использования полистирольных отходов.

В некоторых процессах структура перерабатываемого полистирола уплотняется за счет использования специальных переходных технологий, и полученный таким образом материал используется в областях применения кристаллического полистирола. Такой материал стали применять в производстве профилей, хотя ранее эти детали изготавливались исключительно из дерева. В данном случае, применение переработанного полистирола оказалось даже целесообразнее, т.к. свойства этого материала

ничем не уступают свойствам дерева, а по показателям длительности жизненного цикла в естественных условиях даже превосходят его.

Получается, чтобы достичь видимых эффектов в переработке многокомпонентных полимерных отходов необходимо обязательно предполагать, что практически во многих случаях свойства смеси будут значительно хуже, чем свойства каждого компонента по отдельности. В связи с чем, проводить утилизацию вторичных смешанных отходов полимеров следует с максимально коротким циклом. В этом случае перед предприятиями стоит две задачи: первая задача заключается в том, чтобы избежать лишних материальных затрат, а вторая связана с сокращением продолжительности переработки, для того чтобы не дать возможность полимерам, которые входят в состав материала, начать разрушаться. Для этого нужно удерживать рабочую температуру достаточно низкой, несмотря на то, что определенные компоненты останутся в твердом состоянии и будут вести себя как инертные наполнители. Необходимо также выбирать материалы, которые не требуют высоких механических свойств и не обладают значительными габаритами. Только так можно избежать серьезного влияния себестоимости переработки на конечную стоимость изделия, а также нивелировать невысокие механические свойства многокомпонентных полимеров малыми размерами изделий, формируемых из него.

Вторичная переработка полимеров часто ограничена высокой загрязненностью сырья, его композиционной неоднородностью и значительным уровнем деструкции материала. Химическая переработка полимерных отходов предполагает их трансформацию в низкомолекулярные фракции: газы, мономеры, сырая нефть. Этот вид утилизации включает также контролируемые реакции, ведущие к восстановлению полимера и его химической модификации.

Пиролиз – это термическое разложение органических продуктов в присутствии кислорода или без него. Пиролиз полимерных отходов позволяет получить высококалорийное топливо, сырье и полуфабрикаты,

используемые в различных технологических процессах, а также мономеры, применяемые для синтеза полимеров. Газообразные продукты термического разложения пластмасс могут использоваться в качестве топлива для получения рабочего водяного пара. Жидкие продукты используются для получения теплоносителей. Спектр применения твердых продуктов пиролиза отходов пластмасс достаточно широк.

Чтобы получать высококачественные пиролизные масла постоянного состава, необходимо соблюдать особые требования к исходному сырью. Это преимущество должны быть отходы с высоким содержанием углеводов. Для преобразования таких термопластов, как низкомолекулярный ПЭ или атактический ПП, применяют низкотемпературный жидкофазный пиролиз в непрерывно или периодически работающих реакторов.

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

Все же самым распространенным термическим методом переработки отходов ПЭТ является их расщепление с помощью метанола – метанолиз. Процесс протекает при температуре выше 150° С и давлении 1,5 МПа, ускоряется катализаторами переэтерификации. Этот метод очень экономичен. На практике применяют и комбинацию методов гликолиза и метанолиза.

Вклад химической переработки сегодня составляет лишь проценты от всей вторичной переработки полимеров. Однако, в некоторых специальных случаях она может быть успешно использована.

Получение энергии за счет сжигания полимерных отходов привлекает все большее внимание из – за непрерывного роста цен на органическое топливо. При этом нет необходимости производить сортировку, требуется

лишь измельчение отходов до достаточно крупных кусков, чтобы обеспечить необходимый для горения доступ кислорода. Хотя полимерные компоненты в отходах по весу составляют лишь 7%, они дают 30% энергии на перерабатывающих заводах.

Использование в виде топлива одной тонны предварительно подготовленных смешанных полимерных отходов сохраняет 1,4т угля. Опасность загрязнения окружающей среды супертоксиантами при сжигании полимерных отходов в значительной степени преувеличена и больше относится к старым мусоросжигательным установкам. При температурах 1200 - 400° С, характерных для современных установок, эти вещества необратимо распадаются, а неразложившаяся часть поглощается в адсорбирующих фильтрах. Выбросы диоксинов достигают всего 0,6 мкг на тонну. При сжигании тонны каменного угля выделяется 1 - 10 мкг диоксина.

Следует отметить, что сжигание на сегодняшний день остается одним из основных способов утилизации отходов даже в экономически развитых странах.

На сегодняшний день в современном мире возникают различные споры вокруг отходов. Споры чаще всего возникают в тех областях промышленности, где полимеры играют незаменимую роль. Наиболее остро проблема утилизации, переработки, обезвреживания и вторичной переработки поставлена перед автомобильной, электрической, электронной и упаковочной отраслями промышленности.

Все виды утилизации должны исполняться в соответствии с законодательством, также поддерживать интерес, бизнеса и экологии для нахождения оптимальных решений по утилизации отходов, при которых бы не страдали новые области применения пластмасс.

Вторичная переработка, химическая модификация или сжигание с извлечением энергии – альтернативные пути решения этой проблемы. Цена переработки отходов полимеров возрастает по мере увеличения затрат на их сбор и разделение: смешанные полимеры в бытовых отходах – смесь

полимеров с бумагой и пр. – смешанные загрязненные полимеры – сортированные полимеры одного типа.

Поскольку экономические и экологические аспекты проблемы отходов должны быть сбалансированы, выработаны рекомендации по выбору путей утилизации отходов полимеров, рассмотренные в таблице 3.2, в которой для различного типа полимерных отходов указаны предпочтительный (+ +) подходящий (+) и не рекомендуемый (-) пути утилизации.

Таблица 3.2 Рекомендованные способы вторичной переработки для отходов полимеров различного типа

Тип полимерных отходов	Вторичная переработка	Химическая переработка	Сжигание с извлечением энергии
Сортированные полимеры одного типа	++	+	+
Смесь полимеров	+	++	++
Полимеры в бытовых отходах	-	-	++
Смесь полимеров с бумагой и прочее	-	-	++

Несмотря на большое количество исследований до настоящего времени не созданы эффективные промышленные технологии утилизации ПКМ. Проблема осложняется еще и тем, что многие разработанные процессы связаны с образованием высокотоксичных соединений, таких как цианистые соединения, стирол, фенол, толуол, кетоны, алкилбензолы, диоксины, оксид углерода и др., что требует их улавливания и специальной очистки воздуха.

В Российской Федерации различные эксперты считают, что наиболее целесообразно применять комплексный подход при утилизации армированных композиционных материалов.

В ближайшем будущем наиболее перспективным способом утилизации композиционных материалов станут химические способы. Основным недостатком химических способов утилизации является сложность процессов, протекающих в реакторах, для изучения которых необходимо значительное количество времени. Поэтому в настоящее время в России следует развивать механические и термические способы переработки как наиболее универсальные, простые и быстро реализуемые.

Термическим способом следует обезвреживать полимерную матрицу, вследствие чего армированный композиционный материал теряет свою прочность, и далее использовать механическое воздействие для разрушения пластика.

Механически переработанные отходы армированных композиционных материалов можно использовать как самостоятельное сырье для вторичной переработки, получить крошку (альтернативу щебенке) – для заполнения бетонных и железобетонных конструкций; либо перерабатывать измельченный ПКМ методом пиролиза для получения волокнистого наполнителя и продуктов дальнейшего разложения полимерного связующего.

Необходимо также начинать создавать научные заделы и вырабатывать технологические подходы для утилизации армированных ПКМ химическими методами [24].

На основе вышеизложенного, рекомендуется системный подход при разработке и проектировании технологий утилизации твердых полимерных отходов, в рамках которого необходимо использовать:

1. Уровни переработки отработанных полимерных материалов
2. Функционально-целевую структуру ГПС переработки вторичных полимеров
3. Функционально-целевую структуру подсистемы сортировки твердых отходов и сбора вторичного полимерного сырья

4. Функционально-целевую структуру подсистемы первого уровня ГПС (сортировки вторичного полимерного сырья)
5. Систематизацию способов утилизации изделий из полимеров
6. Рекомендованные способы вторичной переработки для отходов полимеров различного типа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено исследование особенностей и путей повышения эффективности утилизации твердых полимерных отходов.

Полимерные материалы широко применяются в современном мире из-за своих полезных свойств, а именно материал достаточно дешевый, в связи с чем объемы и сферы применения полимеров в мире и России в частности продолжают расти. С ростом объемов использования, продолжают расти показатели образования отходов. Поэтому так важно искать и применять новые пути утилизации отходов.

В работе были рассмотрены различные виды полимерных материалов, изделий из них, а также образующиеся твердые отходы от использования данного сырья. Также приведена статистика образования отходов.

Описаны существующие и наиболее распространенные способы утилизации отходов. Приведены их преимущества и недостатки. Также описано государственное регулирование в области охраны окружающей среды на основе некоторых нормативно-правовых актов. Описано влияние существующих технологий переработки отходов на окружающую среду.

Перечислены способы, рассмотрены технологически установки и процессы. Рассмотрены преимущества и недостатки каждого метода, а также влияние данных процессов на окружающую среду.

Приведено исследование наиболее эффективных путей утилизации полимерных отходов, а также описаны исследования способов утилизации для определенного вида полимеров. Рассмотрены особенности утилизации твердых полимерных пластмасс.

По итогам работы выявлены наиболее перспективные направления и пути переработки твердых полимерных отходов. Проведен анализ существующих видов полимеров и наиболее эффективных путей переработки определенных видов.

В результате выполненного исследования решены следующие задачи:

1. Изучены особенности полимерных материалов и изделий из них.

2. Изучены статистические данные образования полимерных отходов.

3. Исследованы существующие технологии утилизации полимерных отходов и провести их сравнительный анализ.

4. Исследованы перспективные направления и методы, которые находятся в разработке и пока широко не применяются как средства утилизации отходов.

5. Выявлены пути повышения эффективности утилизации для определенных видов отходов и изделий из полимеров.

На основе вышеизложенного, рекомендуется системный подход при разработке и проектировании технологий утилизации твердых полимерных отходов, в рамках которого необходимо использовать:

1. Уровни переработки отработанных полимерных материалов
2. Функционально-целевую структуру ГПС переработки вторичных полимеров
3. Функционально-целевую структуру подсистемы сортировки твердых отходов и сбора вторичного полимерного сырья
4. Функционально-целевую структуру подсистемы первого уровня ГПС (сортировки вторичного полимерного сырья)
5. Систематизацию способов утилизации изделий из полимеров
6. Рекомендованные способы вторичной переработки для отходов полимеров различного типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 24888-81 Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения [Текст]. - Введ. 1982-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.;
2. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. : Проблемы утилизации полимерных отходов [Текст] / М.А. Рахимов // сб. науч. тр. / Караганда, 2014. - С.331 – 333 - Библиогр.: с. 331–333.;
3. Мубаракшина Ф.Д., Гусева А.А. : Современные проблемы и технологии переработки мусора в России и за рубежом [Текст] / Ф.Д. Мубаракшина // Казань // Известия КГАСУ, 2011г., С 92 – 110;
4. Козлита А. Н., канд. тех. наук., Люлькин М. С, Устинов В. А. : Аппарат термической переработки резины и пластмасс [Текст] / А.Н. Козлита // «Ученые заметки ТОГУ» Том 3, 2012г;
5. Федеральная целевая программа «Отходы» [Текст] // Российская газета. 2012. 25 сентября;
6. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году» [Текст] : гос. доклад : 42-44// – М., 2015. – 75 с;
7. Государственным докладом о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области за 2015г. [Текст] : гос. доклад : 57 – 63 // - С., 2015 – 215 с;
8. Шубов, Л.Я., Борисова, О.Н., Доронкина, И.Г. Технологии обращения с отходами: преимущества и недостатки, мифы и реалии [Текст] / Л.Я. Шубов // Извлечение полимерных отходов из твердых бытовых отходов и их утилизация. – 2011. – №10. – С. 10–15;
9. Karen Duis, Anja Coors, Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects [Электронный ресурс]. – Режим доступа:, 2016, <http://www.enveurope.com>;

10. Martin Wagner, Christian Scherer, Diana Alvarez-Muñoz, Nicole Brennholt, Xavier Bourrain, Sebastian Buchinger, Elke Fries, Cécile Grosbois, Jörg Klasmeier, Teresa Marti, Sara Rodriguez-Mozaz, Ralph Urbatzka, A Vethaak, Margrethe Winther-Nielsen, Georg Reifferscheid, Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.enveurope.com>;
11. Российская Федерация. Законы №89-ФЗ. Об отходах производства и потребления: [Текст] Федерзакон [принят Гос. Думой 24.06.1998];
12. K. Kumaresan; R. Balan; A. Sridhar; J. Aravind; P. Kanmani, An integrated approach of composting methodologies for solid waste management [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gjesm.net>;
13. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 03.07.2016) "Об охране окружающей среды" [Текст] (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.03.2017);
14. ГОСТ 24898-81 Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения [Текст]. - Введ. 1982–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.;
15. Шугалей, И.В. Целинский, А.П. Возняковский и А.В. Гарабаджиу И.В.: Проблемы утилизации отходов полимеров в России [Текст] / И.В. Шугалей // сб. науч. тр./, СПб., 2011. С. 220–225;
16. Лихачева Ю.М. : Обращение с твердыми коммунальными и промышленными отходами [Текст] / Ю.М. Лихачева //СПб.: Менделеев, 2005. 288 с;
17. S. Bag; N. Mondal; R. Dubey : Modeling barriers of solid waste to energy practices: An Indian perspective [Текст], 2016, <http://www.gjesm.net/>
18. Дереневский С.П., Семин Е.Г. : Безопасность и жизнь.[Текст] / С.П. Дереневский // 1995. Вып. 3. С. 239–262;

19. СанПиН 2.1.7.722-98 Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов [Текст]. – введ. 1999-01-11 - М. : Изд-во стандартов, сор. 1999. – 12 с.;
20. Пат. 590317 Российская Федерация, С 08 J 11/04, С 08 L 101/00. Композиции высокомолекулярных соединений неуказанного строения [Текст] / В.И. Аникеев : заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук. – № 2000131736/09 ; заявл. 14.10.09; опубл. 27.09.11, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с. : ил.;
21. Процесс пиролиза [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://pyrolysisplant.ru/main-ru/index/pyrolysis>;
22. Henning Friege : The role of waste management in the control of hazardous substances: lessons learned [Электронный ресурс]. – Режим доступа: 2012, <http://www.enveurope.com>;
23. Астанин В.К. : Построение гибкой производственной системы утилизации отслуживших сельскохозяйственных пластмассовых изделий [Текст] / В.К. Астанин канд. техн. наук, доцент // Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки» - 2011 – С. 3-25 – Библиогр.: с25.;
24. Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. : Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) [Текст] / А.В. Петров // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ" – 2015. - №8. С. 3–14. – Библиогр.: с. 36.;
25. ГОСТ Р 54533-2011 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Руководящие принципы и методы утилизации полимерных отходов [Текст]. – Введ. 2013-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2013;
26. Базунова, М. В., Ю. А. Прочухан : Способы утилизации отходов полимеров [Текст] / М.В.Базунова // Вестник Башкирского университета. - 2008. - Т. 13. - № 4. - С. 875-885;

27. Родионов Д. А., Суворина И. В., Князев Ю. В. : Способы сортировки полимерных отходов [Текст] / Д.А. Родионов // Молодой ученый. — 2016. — №4. — С. 70-71;
28. СанПиН 2.1.7.1322-03 Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления [Текст]. – введ. 2003-06-15 - М. : Изд-во стандартов, сор. 2003. – 14 с.;
29. Кукин, П.П., Лапин, В.Л., Пономарев, Н.Л. и др. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств (Охрана труда) [Текст]: Учеб. пособие для вузов /2-е изд., испр. и доп. - М.: Высшая школа, 2002. - 319 с.: ил.;
30. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация (с изменениями №1) : ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ–2002. – Введ. 1976–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – № 2551, 5 с.;
31. Проблема экологии и устойчивого развития [Электронный ресурс]. - Режим доступа <http://www.grandars.ru/student/mirovaya-ekonomika/problema-ustoychivogo-razvitiya.html>.