

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

УДК 628.477

А.В. Ільченко, к.т.н., доц.
І.Г. Коцюба, аспір.

Житомирський державний технологічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРАФТОЛАТУ,
ЩО ЗБЕРІГАЄТЬСЯ НА ЗВАЛИЩАХ МІСТА ЖИТОМИРА

Розглянуто основні хімічні властивості вторинного поліетилентерафтолату, що зберігається на звалищах міста Житомира. Зроблено висновок про необхідність дослідження змін фізичних властивостей поліетиленових відходів в залежності від зміни рН фактора ґрунту стихійних звалищ міста.

Вступ. Діяльність людини нерозривно пов'язана з утворенням відходів. Але якщо газоподібні та рідкі відходи порівняно швидко поглинаються та знешкоджуються навколишнім середовищем, то процес розкладу полімерних матеріалів (пластмас) може тривати десятки років, негативно впливаючи на біогеоценоз та людину.

Полімерні відходи мають повільний темп асиміляції і негативно впливають на стан довкілля. Потрібно приблизно 80 років, доки під дією тепла, вологи, світла і мікроорганізмів полімерний матеріал трансформується в продукти, які включаються в природні кругообіги речовин. Продукти розкладу даних матеріалів мають здатність до змін та перетворень, активно включаючись у ланцюги живлення, і передбачити їх поведінку при потраплянні в навколишнє середовище складно [1, 2]. Деякі сполуки викликають канцерогенну дію на організм людини (полівінілхлорид). Найнебезпечнішими є взаємодії продуктів розпаду (вуглеводнів) з хлорвмісними речовинами, тоді виникають одні з найнебезпечніших речовин-отрут: діоксини, які в малих концентраціях викликають загальне отруєння організму. Мабуть, єдиною альтернативою захороненню не лише полімерів, а й взагалі твердих побутових відходів, є запровадження чітко виробленої стратегії, прийнятої у всьому цивілізованому світі, яка, проте, не знайшла на сьогоднішній день впровадження в Україні. На даний час відсутня координація робіт в галузі утилізації відходів як на державному рівні, так і на підприємницькому, хоча проблема переробки відходів, безсумнівно, має загальнодержавне значення.

Аналіз наукових досліджень і публікацій. За даними, опублікованими Асоціацією виробників пластмас в Європі (АВПС), в останні роки попит на пластмаси зростає. Аналіз даних показує, що в 2007 р. в Західній Європі використання полімерів для виготовлення пластмас зросло на 5,4 % і досягло 33,6 млн. тонн (з них 32,5 млн. тонн первинного виробництва пластмас і 1,1 млн. тонн вторинного грануляту). В середньому кожний мешканець Західної Європи в 2007 р. використав 83,9 кг пластмаси. Сучасні вимоги з мінімізації втрат цінної сировини у виробках, що відслужили свій термін, примушують галузь з вторинної переробки пластмас підтримувати темпи зростання, відповідно до цього й зросло використання пластмас. В 2007 р. було перероблено майже 32 % (більше 6 млн. тонн) всіх зібраних пластмасових відходів, які повторно використовувались [3, 4].

У 2008 р. цей показник дорівнює вже 5,8 млн. тонн. Об'єм пластикових відходів, відправлених на вторинну переробку, що механічно утилізують, збільшився на 11,5 %, склавши 1,8 млн. тонн використаного пластика. Утилізація як енергоносіє залишається основним способом вторинної переробки пластика. В 2007 р. 3,9 млн. тонн (21 % всіх зібраних в Європі використаних пластмасових відходів) утилізували за допомогою спалювання або, після відповідної переробки, вони були використані як альтернативне паливо. Попит на пластмаси рік від року продовжує зростати, оскільки розробники знаходять все нові й нові сфери їх використання.

В Німеччині в сфері утилізації відходів зайнято більше мільйона людей. Окрім дотацій та інших заходів стимулювання підприємств, зайнятих збором і переробкою відходів, на екологічні програми щорічно витрачається близько 30 млрд. Євро. Також успішно працює система роздільного збору муніципальних відходів (окрім загальної культури поведінки, система заснована на серйозних економічних стимулах), а також система утилізації відходів виробництва DSD (Dual System Deutschland), що об'єднує більше 600 провідних компаній-виробників товарів масового виробництва. Існуючі норми поховання відходів постійно стають більш жорсткими. Наприклад, з 2005 року в Німеччині заборонено поховання матеріалів, що містять більше 5 % компонентів органічного походження. Відходи, що утворюються, утилізують як із застосуванням радикальних методів (спалювання в спеціальних печах), так і з переробкою для повторного використання [3].

В цілому, частка утилізованих або рекуперованих матеріалів із загального об'єму пластикових відходів, що утворюються, складає 12–18 %, не зайве було б згадати, що з 2006 року Єврокомісія вводить нові жорсткі норми переробки пакувальних матеріалів: 55–70 %.

Зі всіх полімерних відходів утилізація поліетилентерафталату (ПЕТФ) є найбільшою проблемою. Радикально вона вирішена в США. Там заборонено виготовлення і реалізацію продукції з ПЕТФ. В Європі практикується роздільне збирання поліетилентерафталату збір ПЕТФ, які нагромаджуються на спеціальних полігонах, а незначна частка використовується як вторинна сировина [5].

Предмети з пластика увійшли буквально до всіх сфер нашого життя. Проте разом з видатними якостями у полімерів, як, власне, й інших синтетичних матеріалів, є один істотний недолік: вони, виконавши своє функціональне призначення, не знищуються під впливом природних чинників протягом десятків років. Сьогодні відходи полімерів в Україні складають 10–15 % побутового сміття або до 20 кг в рік на людину [3]. Проблему утилізації відходів влади України намагаються вирішувати вже майже п'ятнадцять років. Сьогодні в Україні більше 80 % пластикової тари [9] для рідких продуктів складають бутлі з ПЕТФ. **Об'єми утилізації** відходів ПЕТФ, що утворюються, з урахуванням повторного використання бутлів в домашніх умовах, не перевищують 3 % (в Житомирській області їх практично не утилізують).

Беручи до уваги, що переробкою пластикових відходів в Україні переважно займаються малі підприємства і приватні підприємці, що не мають достатніх засобів на проведення досліджень і придбання нового устаткування, а для залучення інвестицій відсутні реальні стимули, можна стверджувати: найближчим часом немає підстав чекати збільшення об'ємів утилізації ПЕТФ.

Збір і заготівля ПЕТФ-тари (як, власне, і інших відходів) є не меншою проблемою, ніж переробка. По-перше, пластики, що призначені для рецикуювання, повинні бути очищені від сміття (достатньо трудомісткий процес). По-друге, вони повинні сортуватися за видами (полімери змішуються у край рідко, відсутні реальні стимули для легального заняття збором і заготівлею відходів [6].

Якщо припустити, що протягом доби спустошується не більше одного умовного пластикового бутля з-під напоїв на трьох людей, то щомісячно кількість ПЕТФ-відходів збільшується більш ніж на мільйон одиниць, а за 10–12 тижнів в місті утворюється гора, розмірами зі стандартний п'ятиповерховий будинок [7]. І це за умови, що бутлі трамбуватимуть трактором, як на звалищі.

Щорічно в Україні складається 1,5 млрд. тонн твердих побутових відходів. Кількість полімерних матеріалів сягає 8,5 % – це більше, ніж 12,7 млн. Тонн, і з кожним роком відсоток полімерів зростає [3]. Близько 77 % пластмас викидаються на звалища після одноразового використання. Даний підхід не вирішує проблеми накопичення та утилізації або повторного використання полімерних відходів, а лише погіршує екологічну ситуацію.

Місто Житомир має властивості, які є характерними середньому за величиною обласному центру в Україні. Воно знаходиться в північній частині України. Територія, що займає міська зона, складає 100 км². Аналіз статистичних даних вмісту твердих побутових відходів показав, що на 2007 р. промисловими підприємствами, установами, організаціями, комерційними структурами, житловим фондом міста щорічно утворюється близько 70 тис. тонн твердих побутових відходів. При проведенні аналізу звалищ м. Житомира визначено, що на території міста діє лише одне санкціоноване звалище та більше 25 стихійних звалищ [8, 9].

Постановка завдання дослідження. Дослідження має такі завдання: 1) визначення деяких показників хімічних властивостей вторинного ПЕТФ, що зберігається на звалищах м. Житомира; 2) вивчення можливості використання вторинного ПЕТФ в машинобудуванні.

Методика, обладнання і результати досліджень. Важливою обставиною в пріоритетному споживанні ПЕТФ є і те, що він є виключно безпечним матеріалом з погляду екології. Матеріал не шкідливий при його використанні як харчової упаковки, оскільки не містить токсичних речовин, здатних мігрувати в їжу при зберіганні [4]. ПЕТФ не розчиняється у воді і слабких розчинах кислот, тобто він інертний до навколишнього природного середовища [10].

Перш ніж розробляти кваліфіковані рекомендації щодо утилізації даних відходів, необхідно було дослідити їх фізико-хімічні властивості. Для дослідження були відібрані відходи побутових пластикових відходів – пластикові пляшки зі звалищ м. Житомира. З них було виготовлено зразків товщиною 3–5 мм.

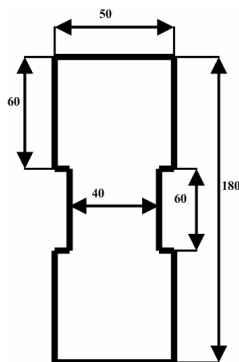


Рис. 1. Зразок експериментального ПЕТФ

Оскільки окремим видам полімерів властиві певний колір, прозорість, характер поверхні, блиск, пружність, еластичність тощо, то за зовнішніми ознаками зразків матеріалів або виробів можна отримати перше уявлення про природу полімерів (табл. 1).

Таблиця 1

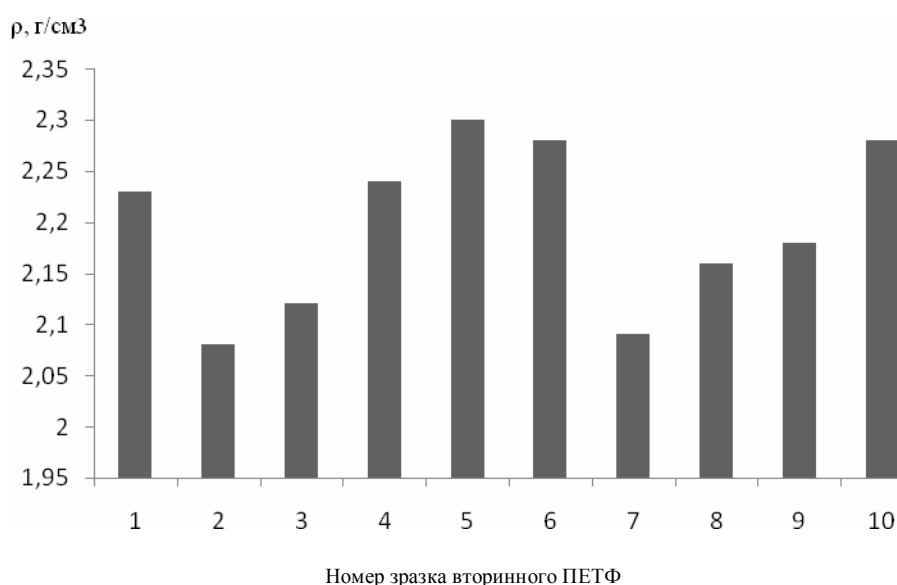
Характеристики зразків ПЕТФ, що досліджувалися

Зразок	Зовнішні ознаки				
	Механічні	Стан поверхні на дотик	Колір	Прозорість	Блиск
ПЕТФ №1,3,4,6,10	Жорсткий, слабостійкий до розриву	Сухий, гладкий, сильно шарудить	Безбарвний або з блакитним відтінком	Прозорий	Середній
ПЕТФ №2,5,7,8,9	Жорсткий, стійкий до розриву	Злегка маслянистий, гладкий, слабо шарудить	Безбарвний	Напівпрозорий	Матовий

Розпізнавання полімерів за характером поведінки при нагріванні і горінні є досить простим і в той же час достатньо точним методом якісного визначення природи полімерів. Використовували метод, який заснований на візуальному спостереженні за поведінкою зразка при внесенні його у верхню частину полум'я пальника. По мірі нагрівання зразків термопластів вони поступово розм'якшуються і плавляться, а реактопласти не розм'якшуються і не плавляться. В такий спосіб можна визначити клас полімерів (термопласти, реактопласти). При подальшому нагріванні зразка відбувається його загоряння, що супроводжується виділенням продуктів розкладання, які володіють специфічним для окремих полімерів запахом, що дозволяє визначати вид полімерів.

Проба на згоряння проводилася за ГОСТ 21207-81,75 «Пластмассы...» [11]. При загорянні зразка віддалили його з полум'я пальника; при плавленні і зішуденні витримали у вогні до запалювання, але не більше 10 хв. Провели нагляди за матеріалом, що зажеврив, зовні полум'я пальника, визначили забарвлення полум'я, характер горіння. Для визначення запаху продуктів погасили полум'я. При цьому звернемо увагу на колір полум'я; помітимо, що поведінка даних зразків вторинних ПЕТФ в полум'ї сильно коплять, при нагріванні покриваються великою кількістю дрібних міхурів, каламутніють. При віддаленні від полум'я горіння припиняється. Нагадує запах свіжого хліба. Властивості застиглих крапель – крихкі та скловидні.

Визначення густини проведено зваженням зразків пластмаси, що не містять пухирців. У разі сумішей різних типів пластмас або пластмас з добавками значення коливаються в деяких межах (рис. 2). Середня величина густини дорівнює 2,15 г/см³.

Рис. 2. Густина зразків ПЕТФ-пляшок, г/см³

Хімічна стійкість є однією з важливих характеристик пластмас, оскільки від неї багато в чому залежить вибір основних областей використання. Хімічна стійкість обумовлена особливостями будови полімерів, наявністю або відсутністю функціональних груп, здатних зазнавати перетворення в середовищі різних реагентів, наявністю і частотою поперечних зв'язань тощо. Розчинність полімерів, як і хімічна стійкість, залежить від особливостей будови, наявності розгалужень, присутності полярних груп, довжини макромолекули та інших фактів. Чим менше розгалужень в макромолекулі, більше її довжина і більше полярних груп, тим вищий ступінь міжмолекулярної взаємодії і нижча розчинність полімерів. Розчинність зменшується при збільшенні впорядкованості макромолекул і підвищенні частоти поперечних зв'язань. Кристалічні полімери, як правило, володіють меншою розчинністю, ніж аморфні тієї ж хімічної будови.

Пластичні маси, що використовуються як конструкційні матеріали, повинні володіти високою хімічною стійкістю по відношенню до тих середовищ, з якими вироби контактують в процесі експлуатації: мильно-содовим розчинам, розчинникам, розчинам кислот, харчовим середовищам. Знання хімічної стійкості пластичних мас дозволяє встановити правильність їх вибору для виготовлення тих або інших виробів. За обраною методикою зразки пластмас поміщаються в пробірки з відповідним реагентом і витримуються в них протягом двох годин при кімнатній температурі, періодичному перемішуванні скляною паличкою або струшуванні. Після закінчення витримки обережно зливають реагент, витрушують вміст пробірок на керамічну пластинку і при зовнішньому огляді зразків встановлюють зміни: розчинення, набухання, зміна характеру поверхні, вимивання пластифікатору, зміна кольору тощо. З метою дослідження фізико-хімічних властивостей подрібнені пластикові пляшки піддавали дії різних речовин. Результати дослідження представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості відходів пластмас

	Впливаючі чинники						
	H ₂ SO ₄ Холодна	H ₂ SO ₄ Нагріта	HNO ₃ Холодна	HNO ₃ Нагріта	HCl Холодна	HCl Нагріта	
ПЕТФ-зразки	Без змін	Придбали забарвлення. Згортаються	Без змін	Без змін	Без змін	Зразки згорнулися	
	Впливаючі чинники						
	H ₂ O Нагріта	NaOH Холодна	NaOH Нагріта	KOH Холодна	KOH Холодна	KOH Нагріта	Ca(OH) ₂ Нагріта
ПЕТФ-зразки	Без змін					Зразки згорнулися	

Результати досліджень показують, що вибрані зразки досить стійкі в нейтральних, кислих і лужних середовищах, особливо при низьких температурах. Ця обставина дозволяє припустити, що дані відходи можна спробувати використовувати при складанні композицій будівельних сумішей як полегшуючі добавки, так і в машинобудуванні. Але вплив рН фактора середовища, в якому зберігається ПЕТФ, потребує додаткового дослідження, а також часу зберігання температури на зміну.

Працездатність деталей значною мірою залежить від старіння пластмас, яке полягає в поступовому руйнуванні хімічних зв'язків в головних ланцюгах макромолекул. Залежно від природи старіння розрізняють фізичну і хімічну деструкцію (руйнування зв'язків в результаті термічних, механічних і фотохімічних дій). При тривалій роботі під навантаженням пластмаси схильні до повзучості, яка буде пов'язана з умовами зберігання ПЕТФ.

Висновки.

1. Одержані результати дають уявлення про хімічну стійкість вторинних ПЕТФ: високу хімічну стійкість до дії розчинів кислот, лугів і солей.

2. Для наступної рекуперації пластмасових відходів необхідні подальші дослідження змін їх фізико-хімічних властивостей в залежності від рН фактора середовища, температури та часу їх зберігання.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Сариев В.Н. Пути достижения оптимального хозяйствования твердыми муниципальными отходами // Информационный сборник. Экология городов. – 1995. – М., 5. – С. 73–75.
2. Сачков А.Н., Никольский К.С., Маринин Ю.И. О высокотемпературной переработке твердых отходов во Владимире // Информационный сборник. Экология городов. – 1996. – М., 8. – С. 79–81.
3. <http://www.ecology-group.irk.ru>
4. <http://www.polymerindustry.ru/>
5. Денисов В.Ф. Комплекс по утилизации ТБ и ПО с использованием процесса Ванюкова // Информационный сборник. Экология городов. – 1995. – М., 5. – С. 77–79.

6. *Фомин В.А., Гузев В.В.* Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. – Дзержинск: ФГУП «НИИ полимеров». Пластические массы. – 2006. – № 2. – С. 42–46
7. *Каменев Е.И., Мясников Г.Д., Платонов М.Г.* Применение пластических масс: Справочник. – Л., 1985. – 448 с.
8. Екологічна ситуація Житомирщини: Статистичний збірник. – К.: НДІ статистики Держкомстату України, 2004. – 227 с.
9. Екологічна ситуація Житомирщини: Статистичний збірник. – К.: НДІ статистики Держкомстату України, 2006. – 205 с.
10. <http://www.market-cis.com/>
11. *Молотков А.П.* Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов. – Минск: Высшая школа, 1982. – 192 с.

ІЛЬЧЕНКО Андрій Володимирович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобілів і механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- економічні та екологічні показники автомобілів;
- використання сучасних матеріалів в машинобудуванні.

КОЦЮБА Ірина Григорівна – аспірант кафедри геотехнологій ім. проф. М.Т. Бакка Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- утилізація полімерних відходів;
- екологічна безпека;
- використання пластмасових відходів в машинобудуванні.

Подано 02.03.2009

Ільченко А.В., Коцюба І.Г. Визначення деяких властивостей вторинного поліетиленерафтолату, що зберігається на звалищах міста Житомира

Ильченко А.В., Коцюба И.Г. Определения некоторых вторичных полиэтиленерафтолата, который хранится на свалках города Житомира

П'chenko A.V., Kotsyuba I.G. Determination of some properties of second polietilenteraftolatu what is saved on dumps of city of Zhytomyr

УДК 628.477

Определения некоторых вторичных полиэтиленерафтолата, который хранится на свалках города Житомира / А.В. Ильченко, И.Г. Коцюба

Рассмотрено основные химические свойства вторичного полиэтиленерафтолата, который хранится на свалках города Житомира, сделано выводы о необходимости исследования изменений физических свойств полиэтиленовых отходов в зависимости от изменения рН фактора почвы стихийными свалками города

УДК 628.477

Determination of some properties of second polietilenteraftolatu what is saved on dumps of city of Zhytomyr / A.V. П'chenko, I.G. Kotsyuba

Basic chemical properties of second polietilenteraftolatu are considered, that is saved on the dumps of Zhytomyr city, a conclusion is done about the necessity to research physical properties changes of polyethylene wastes depending on the change pH factor of soil elemental dumps of city