

УДК 502.1/504.5

doi:10.20998/2413-4295.2021.01.12

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ

Є. О. МИХАЙЛОВА^{1*}, Д. М. ДЕЙНЕКА², Г. М. ПАНЧЕВА³^{1*} кафедра технологій і безпеки життєдіяльності, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, УКРАЇНА² кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА³ кафедра охорони праці та навколишнього середовища, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

* e-mail: mykhailova.e@ukr.net

АНОТАЦІЯ Розглянуто способи поводження з пластиковими відходами, кількість яких постійно зростає через високий попит на полімерну продукцію, що має високі експлуатаційні властивості. Актуальність проблеми обумовлена довговічністю пластику, який, потрапивши у довкілля, поступово деградує з утворенням речовин небезпечних для живих організмів. Найбільш поширеними способами поводження з пластиковими відходами є їх складування на спеціально відведених земельних ділянках або спалення з / без отримання тепла. Кожен з цих способів має певні недоліки, що викликає необхідність впровадження інших заходів. Перспективним з екологічної та економічної точок зору способом поводження з пластиковими відходами може бути їх перероблення у вторинну сировину, енергію або продукцію з певними споживчими властивостями. Мета даної роботи полягає у проведенні аналізу методів перероблення пластикових відходів, встановлення їх переваг і недоліків, визначення оптимальних підходів для утилізації полімерних матеріалів з різними властивостями. Розглянуто дві основні групи методів перероблення полімерів: фізичні та хімічні. До фізичного перероблення відносять механічний рециклінг, який базується на фізичному подрібненні пластикових відходів з отриманням вторинної сировини без суттєвої зміни хімічної структури матеріалу. Цей процес достатньо простий з точки зору технічного оформлення, але вимагає ретельного сортування і очищення відходів, а також має обмеження щодо повторного застосування переробленого матеріалу. Хімічне перероблення відбувається шляхом проведення процесів сольволізу (гідролізу, гліколізу, метанолізу) та конверсії (піролізу, газифікації). В цьому випадку пластикові відходи розкладаються на вихідні молекули – мономери, з яких знову можна виготовити полімерний продукт з тими ж властивостями. Хімічні методи дозволяють утилізувати невідсортовані та забруднені полімерні матеріали багато разів без втрати їх якості. Таким чином, впровадження описаних методів дозволить зменшити кількість відходів, перетворити їх на цінну вторинну сировину та скоротити використання природних ресурсів, що застосовуються для отримання первинних пластикових матеріалів.

Ключові слова: пластик; відходи; механічний рециклінг; сольволиз; піролиз; газифікація

ANALYSIS OF PLASTIC WASTE RECYCLING METHODS

E. MYKHAILOVA¹, D. DEINEKA², H. PANCHEVA³¹ Department of Technologies and Safety of Vital Activity, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Kharkiv, UKRAINE² Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Catalysis and Ecology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE³ Department of Labour and Environment Protection, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Methods of plastic waste management, the amount of which is constantly growing due to the high demand for polymer products with high performance properties, are considered. The urgency of the problem is explained by longevity of plastic, which, once in the environment, gradually degrades with the formation of substances dangerous to living organisms. The most common ways of plastic waste management are its storage on specially designated land plots or incineration with / without getting heat. Each of these methods has certain disadvantages, which necessitates the introduction of other measures. Recycling of plastic waste into secondary raw materials, energy or products with certain consumer properties can be the promising method of plastic waste management from ecological and economic points of view. The purpose of this work is to analyze the methods of plastic waste recycling, to establish their advantages and disadvantages, to determine the optimal ways for the disposal of polymeric materials with different properties. Two main groups of polymer recycling methods: physical and chemical, are considered. Physical method includes mechanical recycling, which is based on the physical grinding of plastic waste to obtain secondary raw materials without significant changes in the chemical structure of the material. This process is quite simple in terms of technical design, but requires careful sorting and cleaning of waste, and has limitations on the reuse of recycled material. Chemical recycling takes place through the processes of solvolysis (hydrolysis, glycolysis, alcoholysis) and conversion (pyrolysis, gasification). In this case, the plastic waste decomposes into the original molecules – monomers, from which it is possible to get a polymer product with the same properties. Chemical methods allow disposing of unsorted and contaminated polymeric materials many times without losing their quality. Thus, the introduction of the described methods will reduce the amount of plastic waste, turn them into valuable secondary raw materials and reduce using of natural resources used to obtain primary plastic materials.

Keywords: plastic; waste; mechanical recycling; solvolysis; pyrolysis; gasification

Вступ

Характерною особливістю сучасного світу є споживання людиною широкого спектру товарів,

об'єми виробництва яких постійно збільшуються. Ця тенденція стосується й різноманітних виробів з полімерних матеріалів, зокрема і синтетичного

походження. Пластмаси мають безліч переваг. Вони міцні, герметичні, гнучкі і, що не менш важливо, довговічні. Порівняна дешевизна та високі експлуатаційні властивості роблять пластик дуже популярним. На теперішній час цей матеріал використовується практично скрізь і для всього. Синтетичні полімери в багатьох сферах життя і діяльності людини витіснили більш дорогу сировину – натуральне дерево, скло та метал. Однак, переваги пластику швидко перетворюються в недоліки, коли мова йде про завершення життєвого циклу продукту. За оцінкою науковців середній час розкладання пластмас, вироблених за різними технологіями, коливається від 450 років до нескінченності [1].

Широке розповсюдження пластикових виробів призвело до виникнення серйозної екологічної проблеми, пов'язаної з їх знешкодженням після закінчення терміну експлуатації. За даними [2] щороку в усьому світі виробляється понад 420 млн. т синтетичних полімерів. Більше однієї чверті цієї кількості використовується для виготовлення виробів одноразового призначення, після чого вони викидаються. Авторами [3] визначено, що станом на 2015 р. на планеті утворилось майже 6,3 млрд. т пластикових відходів, з яких близько 9 % було перероблено, 12 % спалено, а 79 % захоронено на полігонах твердих побутових відходів (ТПВ) або накопичено у довкіллі.

Традиційним способом поводження з відпрацьованим пластиком є його розміщення на полігонах ТПВ. Це споруди, які обладнані системою захисту для запобігання негативного впливу продуктів розкладання відходів на довкілля та здоров'я людей. Таким чином, у звичайних умовах полігони є умовно безпечними, але з економічної точки зору неефективними, оскільки займають великі земельні площі та потребують певних витрат на їх експлуатацію. Також слід зауважити, що ці об'єкти можуть створювати довгострокові екологічні ризики забруднення повітря, ґрунтів та підземних вод продуктами руйнування полімерів.

Під впливом різних факторів (температури, ультрафіолетового випромінювання, хімічних сполук, контактування з рідинами або іншими предметами тощо) пластикові вироби повільно розпадаються на невеликі фрагменти – мікропластик (частинки пластику з розміром менше 5 мм). Мікропластик, який знаходиться у довкіллі, може виділяти у повітря та воду токсичні речовини, що використовуються при його виробництві: фталати, бісфенол А і полібромірованний дифеніловий ефір, роблячи їх доступними для прямого або непрямого впливу на живі організми [4].

За даними науковців [5] мікропластик, який потрапляє в організм людини під час проковтування з їжею та водою або вдихання, може потенційно призвести до серйозних ускладнень у стані його здоров'я, призводячи до запалення, окислювального стресу, нейродегенеративних захворювань, інсульту,

діабету, ревматоїдного артриту, серцево-судинних захворювань, запалень кишківника тощо.

Інший достатньо поширений спосіб знешкодження полімерних відходів полягає в їх термічній обробці (з/без отримання енергії) на сміттєспалювальних підприємствах. Такі об'єкти вимагають значних капітальних та експлуатаційних витрат, а також висококваліфікованих спеціалістів для управління технологічним процесом через їх високу потенційну екологічну небезпеку. Спалювання пластику призводить до вивільнення значної кількості карбон (IV) оксиду, водяної пари, токсичних газів (карбон (II) оксиду, оксидів нітрогену, ацетальдегіду, ацетону, бензолу, толуолу, ксилолу, бензальдегіду, формальдегіду, саліцилальдегіду, фосгену, діоксинів, фуранів, соляної кислоти тощо) та утворенню зольного залишку, що містить важкі метали (свинець і ртуть) [6]. Токсини від викидів, летюча зола і шлак можуть забруднювати повітря, а далі переміщуючись на великі відстані, накопичуватися в ґрунті і воді, а згодом потрапляти в організм людини по харчовим ланцюгам. Хоча фахівці стверджують, що сучасні сміттєспалювальні заводи є високоавтоматизованими і автоматизованими підприємствами, які оснащені ефективним очисним обладнанням та складними приладами контролю забруднення повітря для забезпечення екологічної безпеки викидів [7].

Перспективним з екологічної та економічної точок зору способом поводження з пластиковими відходами може бути їх перероблення, тобто перетворення відпрацьованих полімерів у вторинну сировину, енергію або продукцію з певними споживчими властивостями. Такий підхід має певні переваги: зниження ступеня забрудненості довкілля через зменшення обсягів утворення полімерних відходів та викидів карбон (IV) оксиду, який утворюється під час виробництва первинного пластику; ресурсозбереження, а саме скорочення використання вуглеводнів, води та електроенергії, що використовуються для отримання пластикових матеріалів; отримання додаткової продукції, тепла та енергії для інших галузей промисловості.

Отже, актуальність проблеми утворення, накопичення у довкіллі та утилізації відпрацьованих синтетичних полімерів в Україні та світі спонукає проведення наукових досліджень в цій галузі.

Мета роботи

Аналіз методів перероблення пластикових відходів, встановлення їх переваг і недоліків, визначення оптимальних підходів для утилізації полімерних матеріалів з різними властивостями.

Виклад основного матеріалу

Більшість видів пластмас можна переробляти, однак ступінь цього буде залежати від технічних, економічних та логістичних факторів. Особливості

вибору методу перероблення обумовлені тим, що синтетичні полімери мають різний хімічний склад, структуру, а отже, і властивості. Це, в свою чергу, впливає на технологічну можливість перероблення пластмас після закінчення строку їх використання. Деякі полімери виходять з ладу і руйнуються під час механічного або термічного впливу, що обмежує їх здатність до перероблення. Крім того, багато пластикових виробів можуть складатися з декількох типів полімерів (відомих як ламіновані пластмаси), що робить їх такими, що важко переробляти [4]. Таким чином, переробка різних видів відпрацьованого пластику буде відрізнятися за фізико-хімічними основами процесу та типом обладнання, що для цього використовується. Також певна складність полягає в тому, щоб правильно відсортувати і ретельно очистити відходи. Робиться це з тієї причини, що деякі види полімерів несумісні, а забруднення можуть значно вплинути на процес перероблення і якість отриманого вторинного матеріалу.

Зараз у світі використовується сім груп пластикових полімерів, кожна з яких має певні властивості. Кожну групу можна ідентифікувати за її пластиковим ідентифікаційним кодом (англ. plastic identification code, PIC), як правило, цифрою (від 1 до 7) та аббревіатурою за назвою полімеру. PIC був введений у 1988 р. в США Спілкою пластмасової промисловості (англ. Society of the Plastics Industry, SPI) для забезпечення єдиної системи ідентифікації різних типів полімерів як допомога компаніям, які займаються переробленням пластикових відходів.

Універсальним знаком маркування різних видів полімерів є трикутник, який складається зі стрілок, в середині якого знаходиться код PIC. Буквена аббревіатура під трикутниками позначає тип пластикового матеріалу. Цей знак належить до екологічного маркування II типу [8], який відноситься до інформативного декларування і вказує на певну екологічну характеристику, яка може бути корисною під час експлуатації чи утилізації продукції. Таке маркування не потребує обов'язкового оцінювання екологічної характеристики незалежною третьою стороною, тобто сертифікації, але виробник, який застосовує цей тип маркування, повинен мати можливість надати інформацію зацікавленій стороні щодо вимог і методів її перевірки.

Виробники пластикових виробів обов'язково або добровільно (залежно від законодавства країни або регіону) повинні використовувати екологічне маркування для своєї продукції. В свою чергу, споживачі можуть ідентифікувати тип пластику на основі кодів, які зазвичай знаходяться біля основи або збоку пластикових виробів, включаючи тару, контейнери та упаковку. Більшість споживачів припускають, що оскільки на полімерній продукції стоїть знак екологічного маркування (рис. 1, а), то її можна переробляти. Це відбувається через схожість знаку на пластикових виробках із символами переробки – «Стрічкою Мебіуса» (рис. 1, б), яка

також має вигляд трикутника зі стрілок, кожна з яких означає фазу замкнутого циклу «створення – застосування – утилізація» або іншими знаками (рис. 1, в), які вказують на можливе перероблення [9].



Рис. 1 – Знаки екологічного маркування: а – знак на пластику; б – «Стрічка Мебіуса»; в – інші знаки вторинного перероблення

Однак ASTM International (American Society for Testing and Materials) – міжнародна організація, що розробляє та публікує добровільні консенсусні технічні стандарти для широкого спектру матеріалів, товарів, систем та послуг, це заперечує. Використання PIC на пластиковому виробі не означає, що ця продукція переробляється або існують системи для її ефективної утилізації або повторного використання. З цієї причини ASTM International змінила символ. Для маркування пластику був затверджений трикутник з цільними межами, та переглянуті деякі стандарти попередньої кодифікації щодо товарів, які належать до кожної з категорій [10]. Детальна інформація про знаки маркування різних видів пластиків наведена в табл. 1.

В теперішній час виділяють дві групи методів перероблення полімерів: фізичні та хімічні (рис. 2).

Серед фізичних методів найбільш поширеним є механічний рециклінг. Цей метод базується на процесі фізичного подрібнення пластмас, що переробляються, з отриманням вторинної сировини або продукту без суттєвої зміни хімічної структури матеріалу. Практично усі відходи, що складаються з одного типу полімерів, можуть бути механічно перероблені з незначною або з повною відсутністю погіршення якості.

Механічна переробка відпрацьованих пластмас передбачає наступні стадії [11]:

- 1) сортування відходів за типом полімеру, кольором, станом матеріалу і ступенем забрудненості;
- 2) попереднє подрібнення відходів до крихти з розмірами 10–30 мм залежно від подальшого оброблення матеріалу;
- 3) повторне сортування, видалення різних домішок, в тому числі паперових етикеток, миття і сушіння матеріалу;
- 4) агломерація – спікання відмитої полімерної крихти в грудки невеликих розмірів;
- 5) гранулювання маси – виробництво гранул різної фракції з розплаву полімерної крихти в спеціальному обладнанні.

Таблиця 1 – Ідентифікаційні коди та характеристика різних типів полімерів

Ідентифікаційний код і назва полімеру	Характеристика полімеру
 PET / PETE Поліетилен-терфталат	Підходить тільки для одноразового використання. Під час повторного використання можливе виділення фталатів
 PEHD / HDPE Поліетилен високого тиску	Відносно безпечний, хоча при певних обставинах виділяє формальдегід
 PVC / V Полівінілхлорид	Заборонений для харчового використання. Може містити бісфенол А, вінілхлорид, фталати, ртуть та / або кадмій
 PELD / LDPE Поліетилен низького тиску	Відносно безпечний для харчового використання. У рідких випадках виділяє формальдегід
 PP Поліпропілен	Відносно безпечний, хоча при певних обставинах виділяє формальдегід
 PS Полістирол	Підходить тільки для одноразового використання. Під час повторного використання можливе виділення стиролу
 OTHER Інші види пластика	Залежно від складу полімерів або їх комбінації можуть містити небезпечні речовини, або, навпаки, бути екологічно чистими матеріалами

Ключовими стадіями в отриманні вторинного пластику високої якості є попереднє сортування відходів за видами полімерів та їх очищення від забруднень. Поділ змішаних пластикових відходів за типами проводять шляхом процесів флотації, аеросепарації, електросепарації, глибокого охолодження, різних хімічних методів. Під час відокремлення одного типу полімеру від іншого у воду або розчини додають поверхнево-активні речовини, які вибірково змінюють гідрофільні

властивості матеріалів. Іноді попереднє сортування важко виконувати технічно, особливо якщо пластики довго накопичувалися на звалищах. Отже, ці операції можуть частково виконуватися вручну, що значно уповільнює процес перероблення. Для ретельного очищення полімерної крихти від забруднень використовують гарячі або холодні розчини, що містять різні миючі засоби, тринатрійфосфат, каустичну соду, тетрахлоретилен [12].



Рис. 2 – Методи перероблення пластикових

Сучасні лінії механічного перероблення можуть утилізувати побутові і промислові полімерні відходи, виробничий брак і неліквіди, використану тару і упаковку. На виході можна отримати полімерну крихту – флекс (стадії 1–3), агломерат (стадії 1–4) або гранулят (стадії 1–5).

Флекс – це подрібнені на плоскі шматочки (пластівці) вироби з полімерних матеріалів, насамперед, PET (рис. 3). Така вторинна сировина в подальшому може перероблятися методами лиття під тиском і екструзії з отриманням продуктів: хімволокна (вторинного поліестеру), нетканого полотна й геосинтетики, ворсу для килимів і ковровіну, утеплювачів, щіток, пластикової тари для технічної рідини тощо. У даному випадку під час перероблення пластик не піддається плавленню і в ньому не протікають процеси розкладання. Отже, міцність та оптичні характеристики переробленого полімеру залишаються на первинному рівні [13].



Рис. 3 – PET-флекс

Технологія отримання флексу досить проста і не значно затратна фінансово. Найвигідніше

переробляти виробничий брак і відходи, які не піддавалися інтенсивній експлуатації. Більш складним і дорогим процесом є виробництво вторинного матеріалу з невідсортованих і сильно забруднених відходів.

Отриманий під час механічного рециклінгу агломерат також можна реалізовувати як вторинну сировину або гранулювати. Після грануляції полімерний матеріал стає більш однорідним, якісним і має велику насипну густину. Гранулят порівняно з агломератом можна реалізувати за вищою ціною.

Вторинна гранула – це проміжний продукт перероблення різних видів полімерів, який має задані розміри, колір і прозорість (рис. 4). Вид гранул, а також їх властивості та призначення, залежать від того, який полімер переробляється. Значна частина такої продукції припадає на [14]:

- поліетилентерфталат, який використовується для виготовлення пляшок технічного і побутового призначення, різної тари для продуктів харчування, косметичних засобів, хімії, покрівельних матеріалів, пакувальних шпегатів і стрічок, технічних волокон;

- поліетилен низького тиску, з якого потім виготовляють м'які пакувальні матеріали (плівки і пакети), тверду упаковку (пробки для пляшок, тару для продуктів, косметики і хімії), полімерні труби, побутові ємності, сільськогосподарський і побутовий інвентар, деталі для різного устаткування, чорнила для 3D-принтерів;

- поліетилен високого тиску, який є вторинною сировиною для пакувальної плівки, підносів, лотків, пробок для скляних пляшок, дитячих іграшок, пластикової тари, покрівельних матеріалів, полімерно-піщаних будматеріалів (плитки і черепиці), труб-каналів для кабелю, водостоків і вентиляції, виробів медичного призначення, утеплювача (пінополістиролу);

- поліпропілен використовується для отримання полімерних профілів, піддонів та підставок, легких меблів, конструкцій теплиць, труб, деталей обладнання, одноразових шприців, садового інвентарю, господарських речей (відер, тазиків, горщиків для квітів), пакувальної стрічки, плівки, пакетів, тканих мішків.

- полістирол, з якого виробляють канцелярські товари, побутові прилади, обладнання різного призначення, світлотехнічні вироби, будівельні матеріали для утеплення та облицювання, різноманітна тара та упаковка;

- полікарбонат використовується як вторинна сировина для виготовлення тепличних конструкцій, навісів, парканів, перегородок в приміщеннях, кухонного приладдя, комплектуючих для меблів, медичних товарів, окулярів, у приладобудуванні при виробництві деталей для точних приладів.

Узагалі механічно перероблений пластик використовується для виготовлення нових виробів: рідко – в чистому вигляді, часто – як добавка до первинної сировини для здешевлення продукції, якщо

це доцільно. Під час виробництва вторинної сировини зазвичай застосовуються різні добавки. Вони покращують фізичні та хімічні характеристики полімерів, а також їх експлуатаційні властивості. Для цього використовують барвники, ароматизатори, осушувачі, антистатики, спеціальні стабілізатори, поглиначі кислот і модифікатори в'язкості. Ці компоненти надають пластмасам, що переробляється, різноманітні кольори, запахи, міцність, стійкість до хімічних впливів, підвищують їх морозостійкість, захищають матеріал від деструкції.



Рис. 4 – Вторинні полімерні гранули

Пластик як вторинна сировина може перероблятися не більше 4–5 разів через термічний вплив під час перероблення, який погіршує властивості полімерів. Після останнього циклу, як правило, пластик знаходить застосування в будівництві доріг або вивозиться на полігони ТПВ.

До переваг механічного рециклінгу відносять порівняну простоту оформлення технологічного процесу та універсальність, оскільки він використовується для будь-яких видів полімерів. Крім того, при цьому не відбувається забруднення довкілля викидами шкідливих речовин. Недоліки методу полягають у високій енергоємності процесу, складності регулювання розмірів подрібнення, необхідності ретельного сортування і очищення відходів, що утилізуються, обмеженому повторному застосуванні переробленого матеріалу [12].

Серед фізичних методів також можна виділити радіаційний метод, який є перспективним для перероблення відпрацьованих пластмас, зокрема армованих пластиків. До цієї групи відносяться композити, що складаються з полімерної матриці у вигляді термореактивних і термопластичних полімерів, армованих волокнистими і листовими матеріалами зі скла, полімерів, базальту, вуглецю та інших матеріалів. Метод передбачає руйнування молекул полімерів під дією високоенергетичного випромінювання нейтронів, бета-частинок та гамма-випромінювань з утворенням низькомолекулярних продуктів.

Перевагою методу є його універсальність, оскільки під дією випромінювання руйнуються практично усі полімерні матриці з одночасним збереженням незмінними фізичних характеристик наповнювача, насамперед вуглецевих волокон. До недоліків треба віднести підвищене радіаційне

навантаження на людину і довкілля та можливість утилізації, в основному, відходів тонкошарових армованих пластмас [15].

Для пластикових відходів, які не можуть бути перероблені через технічні або економічні причини за допомогою фізичних методів, використовують хімічні технології. Відповідно Рамкової директиви ЄС про відходи [16] хімічне перероблення – це перетворення полімерних відходів зі зміною їх хімічної структури і утворенням речовин, які використовуються як продукт або сировина, виключаючи паливо та засоби для виробництва енергії. Під час хімічного перероблення полімерні відходи розкладаються на вихідні молекули – мономери, олігомери або їх суміш з іншими вуглеводнями, з яких потім знову можна виготовити пластикову продукцію з тими ж властивостями.

Серед хімічних методів утилізації пластмас виділяють процес сольволізу, який також називають хемолізом. Сутність методу полягає в розщепленні (деполімеризації) відходів полімерів у присутності різноманітних хімічних сполук. Загальна схема перероблення пластикових відходів шляхом сольволізу складається з наступних стадій [17]:

- 1) сортування та подрібнення полімерних матеріалів;
- 2) проведення процесу деполімеризації з використанням широкого діапазону розчинників, температур, тисків та каталізаторів;
- 3) очищення отриманих мономерів від можливих забруднювачів;
- 4) повернення мономерів до звичайних процесів виробництва пластмас як вторинної сировини.

Пластикові відходи деполімеризуються, взаємодіючи з різними сполуками: водою, кислотами, лугами, гліколем метанолом. Вибір відповідного реагенту залежить від якості матеріалу на вході. Встановлено, що процес сольволізу дозволяє розщепити на мономери до 90 % пластику, в результаті чого утворюється рідинна фракція, яка містить такі речовини, як бензойна кислота, бензальдегід, ізопропілфенілкетон, метилетіловий ефір, метілізобутіловий ефір, бензол і ацетальдегід [15,18].

Залежно від природи розчинника виділяють такі види сольволізу: гідроліз, гліколіз, метаноліз.

Гідроліз – це спосіб перероблення пластику, який передбачає реакцію полімерів з водою в лужному, кислому або нейтральному середовищі. Розрізняють [18]:

- лужний гідроліз відбувається у розчинах гідроксидів натрію або калію з концентрацією від 4 до 20 мас. %. Процес проводять в автоклаві при температурах 120–200 °С у водному розчині NaOH та при 110–120 °С у розчині KOH в метилцелозольві;

- кислотний гідроліз здійснюється з використанням концентрованих кислот (сульфатної, нітратної, фосфатної та оцтової) при температурі до

100 °С. Деякі розчини кислот можуть бути вкрай небезпечними для здоров'я людини і довкілля. Перевагою методу є висока контрольованість перебігу цільової реакції, що пояснюється низькими температурами ведення процесу;

- нейтральний гідроліз проводиться за допомогою гарячої води або пари в автоклаві високого тиску (1–4 МПа) при температурах 200–300 °С. Цей метод гідролізу є найбільш екологічно чистим. Головні недоліки полягають у низькій якості отриманого матеріалу, оскільки в ньому залишаються усіх механічні домішки полімеру, що переробляється, а також висока вартість обладнання через проведення процесу при високих температурах і тиску у середовищі з високим рівнем корозії.

Гліколіз є різновидом методу гідролізу, головна особливість якого полягає у застосуванні гліколів (двоатомних спиртів, які містять дві гідроксильні групи, $C_nH_{2n}(OH)_2$), при температурах понад 210–250 °С. Для скорочення часу деполімеризації пластикових відходів процес проводять у присутності різних каталізаторів: гідроксиду, гідрокарбонату, хлориду, бромиду 1-бутил-3-метилімідазолію або ацетатів металів [19].

До переваг гліколізу відносять низькі вимоги до попереднього очищення і сортування пластикових відходів та практично повну безвідходність методу. Однак технологічні особливості ведення процесу не дозволяють використовувати деполімеризований матеріал для подальшого виробництва харчового пластику.

Метаноліз полягає у глибокій деполімеризації пластмас за допомогою метанолу. Процес протікає у спеціальних реакторах, де створюються температури понад 150 °С і забезпечується тиск від 2 до 4 МПа. Для прискорення протікання хімічних реакцій використовуються каталізатори, такі як магнію ацетат, кобальту ацетат та плумбуму (IV) оксид. Продукт перероблення пластикових відходів дуже специфічний і може використовуватися тільки для подальшого отримання поліефірів. Крім того, він відноситься до небезпечних речовин: пило-повітряна суміш вибухонебезпечна, а частинки викликають подразнення слизових оболонок очей, дихальних шляхів і шкіри. Складність метанолізу викликана необхідністю ретельного попереднього очищення відходів, високою енергозатратністю процесу та вартістю метанолу [18].

Отже, методи сольволізу не завжди екологічно безпечні, енергоємні, вимагають використання високотехнологічного обладнання, певних хімічних реагентів, і тому досить дорогі. Однак порівняно з фізичними ці методи дозволяють переробляти пластикові відходи нижчої якості через додаткове очищення пластмас під час хімічних процесів.

Одним із перспективних шляхів вирішення проблеми утилізації відпрацьованих полімерних матеріалів є використання методу конверсії. Процес відбувається шляхом термохімічного розкладання

відходів на первинні мономери та інші корисні речовини за допомогою процесів піролізу або газифікації. Узагалі технологія конверсійного перетворення пластику здійснюється за такими стадіями [17]:

- 1) сортування відходів за типами полімерів;
- 2) миття та подрібнення матеріалу, що сприятиме стабільному протіканню процесів та утворенню більш якісних продуктів переробки;
- 3) безпосереднє проведення процесів піролізу або газифікації
- 4) розділення суміші продуктів переробки за різними фракціями (газ, рідина, твердий залишок);
- 5) виділення та видалення потенційних забруднень з отриманих вторинних матеріалів.

У основі піролізу пластикових відходів лежить ланцюг хімічних реакцій, що протікають у реакторі при температурах від 450 до 800 °C в інертному середовищі (без доступу кисню або повітря). За цих умов утворюються рідинні вуглеводні (синтетична нафта), суміш вуглеводневих газів і водню, а також твердий залишок у вигляді коксу і сполук металів. Вихід продуктів та їх співвідношення залежить від якісного складу переробляемого матеріалу, температури, тиску, часу перебування в реакторі, типу реактора та наявності каталізатору.

Під час використання температур вище 600 °C (термічний піроліз) у більшій кількості утворюються газоподібні продукти. Температура нижче 600 °C сприяє утворенню рідинної фракції. Проведення процесу за умов більш низьких температур можливе за рахунок використання каталізаторів (каталітичний піроліз).

Під час піролізу пластикових відходів використовують гомогенні (кислоти Льюїса: TiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 и TiCl_3) і гетерогенні (цеоліти, кремнезем-глинозем, глинозем, глина/пісок, каолін, оксиди металів, молекулярні сита тощо) каталізатори. Каталізатори знижують енергію активації реакції, а, отже, збільшують швидкість розкладання полімеру, скорочують час проведення процесу, мають більш високу селективність до бажаних хімічних речовин. У цьому випадку одержувана рідинна фракція матиме поліпшену якість [20].

Таким чином, піроліз пластикових відходів – це добре контрольований процес, який дозволяє отримати різноманітні вторинні матеріали, що потім можуть використовуватися за призначенням. Під час піролізу полімерів утворюється синтетична нафта, яку за аналогією з природною сировиною можна переробляти на продукти нафтохімії, включаючи нові пластмаси, або застосовувати як дизельне паливо за рахунок наявності в її складі ароматичних вуглеводнів з високою теплотворною здатністю. Газоподібні продукти піролізу, що містять вуглеводні C_2 - C_4 , також володіють високою теплотворною здатністю, а, отже, можуть застосовуватися у газових двигунах. Така альтернатива допоможе зберегти викопне паливо, яке швидко виснажується.

Піролізний кокс можна залучити для будівельних цілей або як наповнювач у виробництві гуми, транспортних стрічок тощо.

Однак, слід звернути увагу, що хлор, присутній у складі деяких типів пластмас, є одним з найбільш агресивних і небажаних компонентів при піролізі. Присутність сполук хлору викликає значну корозію обладнання під час зберігання, транспортування, спалювання продуктів піролізу, може призводити до отруєння каталізаторів, а також в подальшому викликати старіння піролізного масла. Крім того, хлор активно реагує з органічними продуктами піролізу з утворенням стійких отруйних сполук, зокрема діоксинів, які є отруйними для живих організмів. Сірка, яка присутня в деяких типах полімерів, в окисленій формі летка і також шкодить довкіллю. Уловлювання цих сполук з димових газів – процес дорогий і має свої складності. Це можна віднести до недоліків піролізу полімерних матеріалів [21].

До конверсійних методів перероблення пластику також належить процес газифікації, який є більш високотехнологічним видом утилізації твердих відходів порівняно з поширеним у світі їх спалюванням у сміттєспалювальних печах. Сутність процесу полягає у термічному розкладанні полімерів при температурах від 800 до 1500 °C за допомогою нестачі кисню і водяної пари. Газифікацію проводять у газогенераторних установках з використанням атмосферного повітря як джерела кисню. В результаті цього процесу утворюється генераторний газ або, так званий, синтез-газ, який складається з карбон (II) і (IV) оксидів, водню і метану. Ці гази можна використовувати у хімічній промисловості, а також для опалення та генерація електроенергії. Для підвищення ефективності газифікації та питомої теплоти згорання отриманої газової суміші процес ліпше проводити з використанням попередньо отриманих агломератів або гранул полімерних матеріалів [11].

Газифікація полімерних відходів – це достатньо простий з технологічної точки зору процес. Ведення процесу при високих температурах та при низькій концентрації кисню призводить до того, що токсини, такі як діоксини та фурані, практично не утворюються. До недоліків газифікації належить наявність азоту в повітрі, як баластової речовини. Це може знижувати теплотворну здатність генераторного газу через його розбавлення. За даних умов генераторні установки поки не конкурентоспроможні, оскільки отриманий газ виходить значно дорожчим ніж природна сировина.

Висновки

У сьогоднішній день проблема утилізації пластикових відходів надзвичайно актуальна і має глобальне значення, оскільки світове виробництво пластмас має стійку тенденцію до зростання. Це обумовлено високим попитом на полімерну

продукцію, незважаючи на зусилля світового суспільства протидіяти цьому. Частково вирішити проблему можливо за рахунок впровадження «циркулярної економіки» або «економіки замкненого циклу» (англ. Closed-loop economy, Circular economy). В цьому випадку модель економічного розвитку, заснована на відновленні та раціональному споживанні ресурсів, що є альтернативою традиційній, лінійній економіці, яка діє за принципами «take-make-dispose» – «беремо-виробляємо-викидаємо». Циркулярна ж економіка базується на принципі 3-R (Reduce, Reuse, Recycle):

- Reduce – скорочення використання ресурсів і віддання пріоритету відновлюваним матеріалам;

- Reuse – максимально ефективне використання продуктів, тобто використання речей як за їх первісним призначенням, так і для виконання нових, невластивих їм раніше функцій;

- Recycle – відновлення побічних матеріалів і відходів для подальшого використання в економіці.

Саме останній принцип, оснований на процесах фізичного чи хімічного перетворення будь-яких речей у нові матеріали або сировину, готові промислові вироби, в упаковку, конструкції або інші товари широкого вжитку дає можливість розробити ефективні шляхи поводження з пластиковими відходами. Таким чином, відпрацьовані пластмаси можуть стати економічно привабливими завдяки описаним вище методам перероблення, які дозволяють перетворити їх на цінну вторинну сировину. Це сприятиме створенню єдиного ринку вторинної сировини і зробить економіку менш залежною від первинних вуглеводневих ресурсів, які поступово виснажуються.

Дотепер в більшості випадків пластикові відходи переробляли за рахунок механічного рециклінгу, під час якого полімери подрібнюються, миються і переплавляються. Але цю процедуру можна повторювати всього кілька разів – і з кожним разом якість пластика погіршується, так що він все одно потрапляє на звалищі. Хімічне перероблення дозволяє утилізувати пластмаси багато разів без втрати якості. Але через більш високі витрати і низький попит фінансово ці методи були не вигідними.

Зараз в багатьох країнах світу вводяться обмеження на використання первинного пластику і розробляються законопроекти, які більш жорстко регулюють способи поводження з відходами. Це, в свою чергу, стимулює пришвидшення знаходження шляхів вирішення проблеми. Отже, технологія піролізу, будучи одним з найперспективніших методів поводження з пластиковими відходами, постійно вдосконалюється і знаходить ефективне впровадження у практиці. Причому, термічна деструкція полімерів при певних умовах може відповідати всім сучасним санітарно-гігієнічним нормам.

Список літератури

1. All in plastic. *Eastern European Association of the Green*. URL: <https://eea-greens.eu/2019/05/16/all-in-plastic/> (accessed 16.05.2019).
2. How Much Plastic Does the World Produce? *Our World in Data*. URL: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution#how-much-plastic-does-the-world-produce> (accessed 23.11.2020).
3. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017. Vol. 3. no. 7. doi: 10.1126/sciadv.1700782.
4. Михайлова Є. О. Пластикове забруднення – одна з головних екологічних проблем людства. *Комунальне господарство міст*. 2020. Том 4, № 157. С. 109–121. doi: 10.33042/2522-1809-2020-4-157-109-121.
5. Plastic & Health: The Hidden Costs of a Plastic Planet. *Center for International Environmental Law (CIEL)*. 2019. URL: <https://www.ciel.org/plasticandhealth/>.
6. Baseline report on plastic waste. 2020. URL: https://gridarendal-website-live.s3.amazonaws.com/production/documents/s_document/554/original/UNEP-CHW-PWPWG.1-INF-4.English.pdf?1594295332.
7. Brunner P. H., Rechberger H. Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*. 2015. Vol. 37. P. 3–12. doi: 10.1016/j.wasman.2014.02.003.
8. Михайлова Є. О., Ворожбіян М. І., Мороз М. О., Панчева Г. М. Принципи впровадження екологічного маркування продукції. *Комунальне господарство міст*. 2018. Вип. 144. С. 43–50.
9. Михайлова Є. О., Панчева Г. М., Резніченко Г. М. Ефективні механізми поводження з твердими побутовими відходами в Україні. *Комунальне господарство міст*. 2019. Том 5, вип. 151. С. 37–44. doi: 10.33042/2522-1809-2019-5-151-37-44.
10. ASTM D7611 / D7611M-20, Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles for Resin Identification. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2020. URL: <https://www.astm.org/Standards/D7611.htm>.
11. Arun Kumar, Awasthi et al. Plastic solid waste utilization technologies: A Review. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. 263. 022024. doi:10.1088/1757-899X/263/2/022024.
12. Ragaert K., Delva L., Van Geemb K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017. Vol. 69. P. 24–58. doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
13. ПЭТ-флекс: производство и применение хлопьев из пластика. *Rcycle.net*. URL: <https://rcycle.net/plastmassy/pet-fleks-hlopya-iz-plastika-proizvodstvo-i-primenenie>.
14. Технология производства вторичных гранул пластика: переработка полимеров и описание метода грануляции. *Rcycle.net*. URL: <https://rcycle.net/plastmassy/tehnologiya-proizvodstva-vtorichnyh-granul-plastika>.
15. Куликова Ю. В., Тукачева К. О. Анализ технологий утилизации полимерных композиционных материалов. *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2017. Вып. 4. С. 103–120. doi: 10.15593/24111678/2017.04.08.
16. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
17. Chemical Recycling: Making Plastics Circular. *Cefic*. Available at: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/>.

18. Mădălina E. G. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*, 2017. Vol. 2. 24. doi: 10.3390/recycling2040024.
19. Yue Q. F., Wang C. X., Zhang L. N., Ni Y., Jin Y. X. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* 2011. Vol. 96. P. 399–403. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020.
20. Adil Koç. Studying the Utilization of Plastic Waste by Chemical Recycling Method. *Open Journal of Applied Sciences*. 2013. Vol. 3. no. 7. P. 413–420. doi: 10.4236/ojapps.2013.37051.
21. Yuan G., Chen D., Yin L., Wang Z., Zhao L., & Wang J. Y. High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gaseliquid fluidized bed reactor. *Waste Management*. 2014. Vol. 34. P. 1045–1050. doi: 10.1016/j.wasman.2013.08.021.
- Municipal Economy of the cities*, 2019, Vol. 5, no 151, pp. 37–44, doi: 10.33042/2522-1809-2019-5-151-37-44.
10. ASTM D7611 / D7611M-20, Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles for Resin Identification. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2020. Available at: <https://www.astm.org/Standards/D7611.htm>.
11. Arun Kumar. Awasthi et al. Plastic solid waste utilization technologies: A Review. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 263, 022024, doi:10.1088/1757-899X/263/2/022024.
12. Ragaert K., Delva L., Van Geemb K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 2017, Vol. 69, pp. 24–58, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
13. PET-flex: proizvodstvo i primeneniye khlop'yev iz plastika [PET-flakes: production and use of plastic flakes]. *Recycle.net*. Available at: <https://rcycle.net/plastmassy/pet-fleks-hlopya-iz-plastika-proizvodstvo-i-primeneniye>.
14. Tekhnologiya proizvodstva vtorichnykh granul plastika: pererabotka polimerov i opisaniye metoda granulyatsii [Technology for the production of secondary plastic granules: polymer processing and description of the granulation method]. *Recycle.net*. Available at: <https://rcycle.net/plastmassy/tehnologiya-proizvodstva-vtorichnyh-granul-plastika>.
15. Kulikova Yu. V., Tukacheva K. O. Analiz tekhnologiy utilizatsii polimernykh kompozitsionnykh materialov [Analysis of recycling technologies for polymer composite materials]. *Transport. Transport facilities. Ecology*, 2017, Vol. 4, pp. 103–120, doi: 10.15593/24111678/2017.04.08.
16. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Available at: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
17. Chemical Recycling: Making Plastics Circular. *Cefic*. Available at: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/>.
18. Mădălina Elena Grigore. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*, 2017, Vol. 2, 24, doi: 10.3390/recycling2040024.
19. Yue Q. F., Wang C. X., Zhang L. N., Ni Y., Jin Y. X. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, Vol. 96, pp. 399–403, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020.
20. Adil Koç. Studying the Utilization of Plastic Waste by Chemical Recycling Method. *Open Journal of Applied Sciences*, 2013, Vol. 3, no. 7, pp. 413–420, doi: 10.4236/ojapps.2013.37051.
21. Yuan G., Chen D., Yin L., Wang Z., Zhao L., & Wang J. Y. High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gaseliquid fluidized bed reactor. *Waste Management*, 2014, Vol. 34, pp. 1045–1050, doi: 10.1016/j.wasman.2013.08.021.

References (transliterated)

Сведения об авторах (About authors)

Михайлова Євгенія Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри технологій і безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0182-0823>; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Evgeniia Mykhailova – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Associate Professor of Department Technologies and Safety of Vital Activity; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0182-0823>; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Дейнека Дмитро Миколайович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5233-6898>; e-mail: deynekadn@gmail.com.

Dmytro Deineka – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Associate Professor of Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Catalysis and Ecology; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5233-6898>; e-mail: deynekadn@gmail.com.

Панчева Ганна Михайлівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9397-3546>; e-mail: panchevaana84@ukr.net.

Hanna Pancheva – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Associate Professor of Department of Labour and Environment Protection; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9397-3546>; e-mail: panchevaana84@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Михайлова С. О., Дейнека Д. М., Панчева Г. М. Аналіз методів перероблення пластикових відходів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (7). С. 80–89. doi:10.20998/2413-4295.2021.01.12.

Please cite this article as:

Mykhailova E., Deineka D., Pancheva H. Analysis of plastic waste recycling methods. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2021, no. 1 (7), pp. 80–89, doi:10.20998/2413-4295.2021.01.12.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Михайлова Е. А., Дейнека Д. Н., Панчева А. М. Анализ методов переработки пластиковых отходов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 1 (7). С. 80–89. doi:10.20998/2413-4295.2021.01.12.

АННОТАЦІЯ Розглянуті способи оброблення з пластиковими відходами, кількість яких постійно зростає з високим рівнем попиту на полімерну продукцію, яка має високі експлуатаційні властивості. Актуальність проблеми зумовлена довговічністю пластику, який, потрапивши в навколишнє середовище, поступово деградує з утворенням речовин небезпечних для живих організмів. Найбільш поширеними способами оброблення з пластиковими відходами є їх складирування на спеціально відведених земельних ділянках або спалювання з / без отримання тепла. Кожен з цих способів має певні недоліки, що викликає необхідність впровадження інших заходів. Перспективним з екологічної та економічної точок зору способом оброблення з пластиковими відходами може бути їх переробка на вторинне сировину, енергію або продукцію з певними побутовими властивостями. Мета даної роботи полягає в проведенні аналізу методів переробки пластикових відходів, встановлення їх переваг і недоліків, визначення оптимальних підходів до утилізації полімерних матеріалів з різними властивостями. Розглянуті дві основні групи методів переробки полімерів: фізичні та хімічні. До фізичної переробки належить механічний рециклінг, заснований на фізичному дробленні пластикових відходів з отриманням вторинного сировини без суттєвого зміни хімічної структури матеріалу. Цей процес досить простий з точки зору технічного оформлення, але потребує ретельної сортування та очищення відходів, а також має певні обмеження щодо повторного використання переробленого матеріалу. Хімічна переробка здійснюється шляхом проведення процесів сольволізу (гідролізу, гліколізу, метанолізу) та конверсії (піролізу, газифікації). В цьому випадку пластикові відходи розпадаються на вихідні молекули – мономерів, з яких знову можна виготовити полімерний продукт з тими ж властивостями. Хімічні методи дозволяють утилізувати несортовані та забруднені полімерні матеріали багато разів без втрати їх якості. Таким чином, впровадження описаних методів дозволить зменшити кількість відходів, перетворити їх в цінне вторинне сировину та скоротити використання природних ресурсів, які використовуються для отримання первинних пластикових матеріалів.

Ключові слова: пластик; відходи; механічний рециклінг; сольволиз; піролиз; газифікація.

Надійшла (received) 27.02.2021