



СЪВРЕМЕННИ МЕТОДИ И ПОДХОДИ ЗА РЕШАВАНЕ НА ПРОБЛЕМА С ПОЛИМЕРНИТЕ ОТПАДЪЦИ

Миглена Славова, Галина Замфирова

gzamfirova@mail.bg

**ВТУ „Т. Каблешков“, ул. „Гео Милев“ 158, София 1574
БЪЛГАРИЯ**

Ключови думи: *отпадъци, полимери, рециклиране*

Резюме: *Успоредно с нарастване на производството на полимерни изделия за масова употреба с цел олекотяване, нечупливост, хигиеничност, стерилност и т.н. нараства лавинообразно и количеството на полимерните отпадъци. В днешно време се произвеждат над 250 милиона тона пластмаса годишно. Въпросите за тяхното депониране, унищожаване, рециклиране, създаване на биоразградими материали, както и някои съвременни разработки на тази тематика са обект на настоящата разработка. Разгледани са както класическите методи с техните положителни и негативни страни от гледна точка на баланса между икономическите интереси и вторичното замърсяване, така и някои все още малко познати подходи за справяне с този проблем. Показан е относителния дял, който заемат по отношение на всички мероприятия по минимизиране на вредните последствия от полимерните отпадъци.*

Освобождаването от тях не свързва с извозването им от колите за смет, а борбата с тях тепърва започва чрез промяна на нашето мислене и съзнание, което трябва да се развива успоредно с развитието на прогреса.

УВОД

Общото генериране на пластмасови отпадъци в държавите-членки на ЕС, Норвегия и Швейцария, е 24.9 милиона тона. Опаковките допринасят в най-голяма степен за пластмасовите отпадъци (63 %). Те са следвани от селскостопанските пластмасови отпадъци. Средното генериране на отпадъци на глава от населението в държавите-членки на ЕС през 2007 г. е бил 30.6 кг. с тенденция към нарастване.

Обществото разчита все повече на пластмасите, които вече са се превърнали в необходими материали, но е необходимо ограничаване на техните увреждащи ефекти. Това представя нови предизвикателства пред учените, и органите, определящи регулаторните инструменти, предназначени да намалят ефектите от пластмасовите отпадъци върху човешкото здраве и околната среда.

ДЕПОНИРАНЕ НА ПОЛИМЕРНИТЕ ОТПАДЪЦИ В СМЕТИЩА

Този метод не е много ефикасен, защото пластмасите като цяло са доста леки и обемни материали. Депонирането на полимерни отпадъци обикновено предполага невъзстановима загуба на ресурси и земя. Освен това е възможно отделяне на биоаерозоли, миризми и опасни химикали чрез изпускане на продукти, включени в състава на пластмасите. Органичното разпадане след депонирането на биоразградими отпадъци в депата, включително биопластмаси, причинява отделянето на парникови газове.

РЕЦИКЛИРАНЕ

Рециклирането на един тон пластмаса спестява 7,4 кубични метра пространство в сметището [1], но рециклирането не е толкова лесно, защото на вторична преработка и формоване до изделия се подлагат термопластични полимери, които не са били под формата на полимерни композити. При последните хетерогенният пълнител затруднява или прави невъзможно повторната им употреба. Термореактивните полимери не могат да се стапят и формоват. Могат да се смилат и използват като пълнители. Особеност при тази група отпадъци е, че дори пластмасите на базата на термопластични полимери са различни по състав, структура и свойства и не бива да се смесват в процеса на рециклиране. В противен случай свойствата на рециклираните продукти ще бъдат значително влошени.

Процесът на рециклиране на пластмасови отпадъците протича при следната последователност: 1. Събиране; 2. Сортиране по вид и цвят; 3. Натрошаване на едри парчета; 4. Измиване и подсушаване; 5. Смилане; 6. Екструзия, т.е. смляната пластмаса се стапя и след това се екструдира и гранулира. С това цикълът се затваря – “re-cycle”.

Един от най-лесно рециклируемите типове пластмаса е полиетилентерефталат. След като се рециклира от него може да се произведе вата за зимни якета и спални чували, автомобилни части, платна за лодки и др.

От рециклирани пластмаси могат да се произведат саксии, щайги, канализационни тръби, подови настилки, влакна за текстилната промишленост и други.

От полиетиленовите пликчета тип потник, които използваме ежедневно при покупки, с добавка на пясък и по специална технология се получават изключително качествени и здрави строителни материали: павета, капаци и решетки за шахти, кутии за ел. табла. Оказало се, че пластмасовите капаци за шахти притежават много по-голяма издръжливост от металните. Химиците, разработили настоящата технология дават гаранция минимум 50 години на изделията, направени от „потниците”.

Най-трудно се рециклират смесените пластмаси [2]. След механично рециклиране те могат да се използват за изработване на покривни конструкции, кабелни покрития, домакинска мебелировка и други.

Успехи в тази област са постигнати при вторична преработка на високотонажни изделия, например каучукови гуми. След изтичането на срока за експлоатация на гумите, те се раздробяват, като при това се получават дребни частици. Тези частици се добавят в пътни настилки, например асфалт, и значително подобряват механичните му характеристики. Специални машини позволяват получаването на дисперсни частици с размер $\approx 0,01\text{mm}$, които се добавят в каучук. Това позволява едновременно да се ограничи вредата за околната среда и да се намалят разходите за производство на каучук.

Част от проблема с рециклирането на пластмаси е цената. За да останат конкурентно способни на световния пазар, производителите обикновено избират най-евтиния вариант за производство. Новата пластмаса често струва по-малко от рециклираната. С поскъпването на петрола и природния газ, които са суровините за производство на синтетичните полимери, цените на новите пластмаси се покачват и търсенето на възможности за производство на изделия от рециклирани пластмаси нараства. Но след преработка, се получават изделия, чийто външен вид и потребителски свойства не могат да се конкурират с първичните изделия. Има и психологичен проблем. Въпреки, че повечето хора съзнателно събират разделно своите отпадъци и очакват те да бъдат рециклирани, много малко от тях биха били склонни да плащат малко повече и да купуват продукти със занижено качество от рециклирана пластмаса.

При рециклирането понякога възникват и технологични проблеми, защото става дума за работа с отпадъчни материали с различни температурни характеристики (температура на топене, температура на встъкляване, при която полимера от еластично-пластично състояние преминава в крехко стъклообразно състояние). Наличието на някои специфични пълнители или добавки, също затруднява възможността за използване на оборудването, използвано при първичната преработка на изходните полимери.

ИЗГАРЯНЕ

Като че ли най-естествено унищожаването на отработените и изхвърлени полимери би било окисляването на тези органични вещества при високи температури, т.е. тяхното изгаряне. Тъй като пластмасите са направени от изкопаеми горива, на тях може да се гледа като на съхранена под друга форма енергия. Пластмасите съдържат толкова енергия, колкото петрола или природния газ и много повече енергия от другите боклуци. Това прави пластмасите идеално гориво за централите за производство на енергия от отпадъци. Централите за енергия от отпадъци горят боклука и използват освободената при изгарянето топлинната енергия за производство на пара и електричество [3].

И така, да горим ли пластмасите?

Продукти на изгарянето в най-добрият случай са H_2O и CO_2 , но при този процес не могат да се възстановят изходните мономерни. Освен това отделените в атмосферата големи количества CO_2 водят до глобални нежелани ефекти - "парников ефект". Най-често при изгарянето се образуват и вредни летливи вещества. Например при поливинилхлорида това са различни нискомолекулни хлорни органични вещества, които са с висока токсичност и канцерогенност, както и хлороводород, който разтваряйки се във вода образува силната солна киселина. Дори при изгарянето на полиетилен, чиито макромолекулите се състоят само от атоми въглерод и водород, не е съвсем безопасно, заради многобройните добавки, като например пигменти. В резултат, в околната среда се отделят различни съединения, включващи дори тежки метали, използвани като катализатори при синтеза на полиетилен. Разбира се унищожаването на полимерни отпадъци, отчасти става чрез изгаряне, като се улавят образуващите се вредни газове. Това оскъпява тяхното унищожаване и се калкулира в цената за получаването им.

ЗАМЯНА НА ПЛАСТМАСОВИТЕ ИЗДЕЛИЯ С ЕСТЕСТВЕНИ МАТЕРИАЛИ

Трябва ли да предпочитаме картонените опаковки пред пластмасовите, понеже картонените са направени от естествени дървесни материали и ще се разградят? Много се спекулира с този въпрос, защото се очаква задължително отговора да е "да" за естествените материали [4]. Но канадско изследване на канадският учен Мартин Хокинг показва, че при направата на картонена чашка се използва също толкова петрол или природен газ, колкото при полистиреновата. Според изследването за картонената чашка се изразходват 12 пъти повече пара, 36 пъти повече електричество и двойно повече вода за охлаждане от тези за производството на пластмасовата чашка и в резултат картонената чашка е 2,5 пъти по-скъпа от пластмасовата. Но картонената чашка ще се разгради. В природата да, но съвременните сметища са проектирани да възпрепятстват разграждането, така че токсичните отпадъци да не се просмукуват в околната почва и подпочвените води. Картонената чашка, както и пластмасовата ще бъдат такива и след 20 години. Тук не се коментира цената на дървесния пулп за изготвяне на картонени и хартиени опаковки и екологичните последици от използването на горските масиви.

СЪЗДАВАНЕ НА РАЗГРАДИМИ ПЛАСТМАСИ

Природата има свой механизъм за справяне с мъртвите растения и животни и с веществата от животински и растителен произход и това е последния цикъл от кръговрата на веществата, когато редуцентите (микроорганизми, бактерии, гъби) трансформират органичната материя в неорганична.

Разбира се, пластмасите са създадени от човека устойчиви, синтетични материали и редуцентите не притежават механизъм за тяхното разрушаване [5]. Малко са синтетичните полимери, склонни към биоразлагане, като например полиестерите. При тях броят на елементарните звена е ≈ 100 . Ако тези полимери се заровят в земята за четири седмици, теглото им намалява средно с 20%. Това се дължи на ензимната хидролиза, протичаща на повърхността на полимера. В резултат се получават нискомолекулни вещества, разтворими във вода и проникващи дифузионно в обкръжаващото полимера пространство. Източник на ензими са различни микроорганизми, развиващи се в почвата. Едновременно с това в обема на изделието протича химична хидролиза. Този процес е съпроводен с разкъсване на полимерната верига и образуване на къси неразтворими във вода полимерни остатъци. Наблюдава се намаляване на молекулярната маса на полимера и влошаване на механическите му свойства, но това все още не е процес подобен на този извършван от редуцентите.

Химиците работят за създаване на биоразградими полимери, включвайки в тях природни органични продукти (около 5%), например царевично нишесте или растително масло [6]. Очакването е, че бактериите ще разпознаят и разградят нишестето или олиото в пластмасата, което ще причини разпадането ѝ, но съвременните сметища възпрепятстват разграждането и дори отпадъци като хартия и хранителни остатъци се разлагат трудно. Освен това, биоразградимите пластмаси не могат да се рециклират, защото добавката от нишесте или олио снижава качеството на рециклираната пластмаса.

Най-доброто решение на проблема е използването на природни полимери, за чието разграждане в природата са изработени ефективни механизми. В растенията това е целулозата, а в животните - белтъците. Попадайки в околната среда те се поддават на химично разпадане, а също така се използват и за храна от различни живи организми. Биологичното разрушаване е разлагане в резултат на биохимични реакции, т.е. катализирано от ензими, синтезирани от живите организми.

Тези процеси могат да протичат както при наличие, така и в отсъствие на O_2 . За съжаление тези полимери не могат да заменят изцяло синтетичните полимери, затова непрекъснато се търсят възможности за увеличаване броя на биополимерите.

Трябва да се отбележи, че т. нар. "екологични полимери" несъмнено притежават преимущества: получават се от живи организми, които непрекъснато се възпроизвеждат, докато синтетичните полимери се получават при преработката на нефт, чиито запаси са ограничени

Първата по рода си, напълно биологично разградима пластмаса SAЕcoflex на BASF е идеалният материал за торби за смет и опаковки за еднократна употреба: изготвена от бактериални и гъбични култури, вода, въглероден оксид и биомаса, тя се разгражда без остатък за няколко седмици.

Фоторазграждането е друг подход, при който молекулите се разрушават вследствие на поглъщане на ултравиолетови, инфрачервени и лъчи от видимия спектър. Фоторазграждането включва фотодисоциация, разпадане на полимерните молекули на по-къси вериги и промяна на формата на молекулата. Общата реакция се нарича фотоокисление. Тези пластмаси нямат органични добавки. Правят се от специална пластмаса, която става крехка и се разпада под действието на слънчевата светлина. Разбира се, тези пластмаси не се разпадат, ако не са изложени на директна

слънчева радиация. Фоторазградимите пластмаси, за разлика от биоразградимите, могат да се рециклират, понеже не съдържат органични добавки.

Търсенето на нови екологично чисти полимерни материали през последните години се увенчава със значителен напредък [7]. Открити са бактерии, живеещи в почвата, които са способни да синтезират полимерни вътреклетъчни субстанции. Особено перспективни са полиестерите, чиито свойства се определят от дължината на страничната верига и могат да варират от подобни на твърдите пластмаси до тези на каучука.

Защо бактериите синтезират полимери? Оказва се, че бактериите синтезират полимери като ресурсен запас, в случай че попаднат в неблагоприятна жизнена среда. След разрушаване на клетките, намиращите се в тях полимери могат да се отделят от клетъчната маса и да се преработят. Бактериалните полиестери могат да се преработват в ленти, влакна и други изделия, като за целта се използва оборудването, използвано за преработване на обичайните синтетични полимери. При това е лесно да се "заставят" едни и същи бактерии да произвеждат богата гама полимерни продукти с определени свойства. Създадени са ферментатори, в които се отглеждат бактерии в промишлени мащаби.

Интересен е фактът, че бактериите започват да се хранят с натрупаните полимери, когато попаднат в неблагоприятна среда. "Резервният" полимер се подлага на ензимно разлагане и се използват продуктите от хидролизата му в качеството им на източници на енергия и храна. В заобикалящата ни среда, включително и в почвата, живеят множество микроорганизми, отделящи такива ензими, затова изделията от тези полимери подлежат на пълно биологическо разлагане в природна среда.

Един от най-известните полимерни материали от този тип са така наречените полилактиди (PLA). На тяхна основа се произвеждат пластмаси, направени от биоразградими източници като царевично и картофено нишесте, захарно цвекло и други суровини, които имат високо съдържание на скорбяла. Тези растителни пластмаси се разлагат за около 12 дни при подходящо третиране в специални торища. Техният екологичен недостатък е, че са направени от храна, която изисква достатъчно свободни пространства докато се отгледа. А допълнителните свободни пространства за отглеждане на суровини за биогорива и биопластмаси се осигуряват най-често като се изсичат тропически гори.

Създаден е нов метод, наречен метаболитно инженерство (Антъни Сайнски...), с помощта на който производителността на процеса на получаване на биопластмаса чрез бактерии нараства няколко пъти и става индустриално приложим. Новото в тази технология за производство на биопластмаса от царевича е, че тя се основава на използването на бактерия, която има способността да произвежда полихидроксиалконоат (PHA), природно срещана форма на полиестер [8]. За производството е достатъчно наличието на слънчева светлина, вода и източник на въглерод. В нормални условия бактерията произвежда PHA като начин да натрупва въглерод и енергия.

В днешно време се произвеждат над 250 милиона тона пластмаса годишно а капацитетът на производителите на биополимери в световен мащаб е символичен в сравнение с този на конвенционалните полимери. Биополимерите се разграждат и не замърсяват околната среда, но цената им е в пъти по-висока от цената на конвенционалните полимери. В момента, те заемат по-малко от 1% от общия дял на полимерите на пазара на суровини.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Но за да ползваме комфорта и постиженията, които тези материали ни осигуряват трябва изключително много да се работи върху тяхната безопасност за човека и живите организми и начините за опазване на планетата от замърсяване с

отпадъците от тях. А това е първостепенна и наболяла задача не само пред учените (физици, химици и биолози) но и пред всички граждани на нашата планета.

Освобождаването от отпадъците не свършва с извозването им от колите за смет, а борбата с тях тепърва започва чрез промяна на нашето мислене и съзнание, което трябва да се развива успоредно с развитието на прогреса. Необходима е разширена система за управление конкретно на полимерните отпадъци, адекватна, на очакваното увеличаване на тези отпадъци.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Grause G., Buekens A., Sakata Y., Okuwaki A., Yoshioka T.: "Feedstock recycling of waste polymeric material"; J Mater Cycles Waste Manag 13(2011)265
- [2] Ha M. Y., Jeon C. H., Choi D. S., Choi H.: "A Numerical Study on the Triboelectrostatic Separation of PVC Materials from Mixed Plastics for Waste Plastic Recycling"; KSME International Journal, Vol.17-10(2003)1485
- [3] Abbas-Abadi M. S., Haghghi M. N., Yeganeh H.: "Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor"; Fuel Processing Technology, Vol. 109(2013)90
- [4] Colwill J. A., Rahimifard S.: "Impact of the use of renewable materials on ecoefficiency of manufacturing processes"; Plastics, Rubber and Composites, Vol. 42-3(2013)129
- [5] Kasirajan S., Ngouajio M.: "Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review"; Agron. Sustain. Dev. (2012) 32:501 W. Wu, J. Zhang: "Preparation and characterization of environment friendly used rubber powder modified pulp sediments composites"; Iran Polym J 21(2012)763
- [6] Muralidhar B. A.: "Tensile and compressive behavior of multilayer flax-rib knitted perform reinforced epoxy composites"; Materials and Design, Vol. 49(2013)400
- [7] Majeed K., Jawaid M., Hassan A., Bakar A., Abdul-Khalil H., Salema A., Inuwa I.: "Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites (Review)"; Materials and Design, Vol. 46(2013)391
- [8] Fang S. W., De Caro P., Pennarun P. Y., Vaca-Garcia C., Thiebaud-Roux S.: "Synthesis and characterization of new polyesters based on renewable resources"; Industrial Crops and Products, Vol. 43-1(2013)398

MODERN METHODS AND APPROACHES FOR DECIDING THE PROBLEM WITH PLASTIC WASTE

Miglena Slavova, Galina Zamfirova
gzamfirova@mail.bg

*"Todor Kableskov" University of Transport, Sofia, 158 Geo Milev Str.
BULGARIA*

Key words: *plastic waste, polymers, recycling*

Abstract: *Simultaneously with the increase of production for mass use polymers aiming lightening, unbreakability, hygiene, sterility, etc., the quantity of polymer wastes increases also. Nowadays we produce over 250 million tons of plastic a year. Questions for its disposal, destruction, recycling, creating biodegradable materials, and some modern developments of these issues are the subject of this paper.*

Some classical methods with their positive and negative aspects in terms of the balance between economic interests and secondary pollution are described, as well as some still little known approaches dealing with this problem.

It is shown the relative proportion which the modern methods occupy regarding to all activities to minimize the harmful effects of plastic waste. Exemption from them does not end with their transportation by garbage cars but fighting is just beginning by changing of our thinking and consciousness, which should be developed with the progress development.