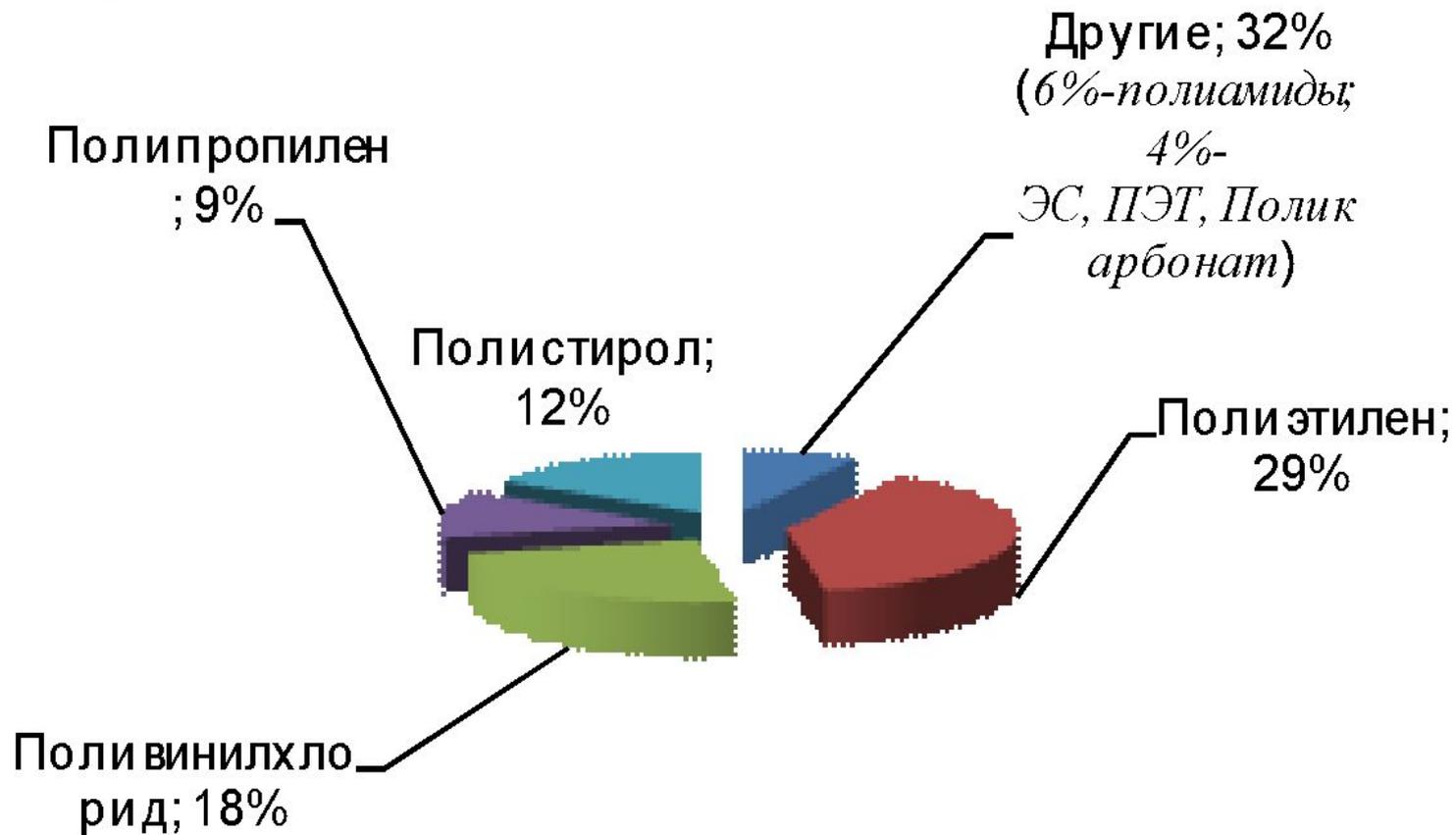
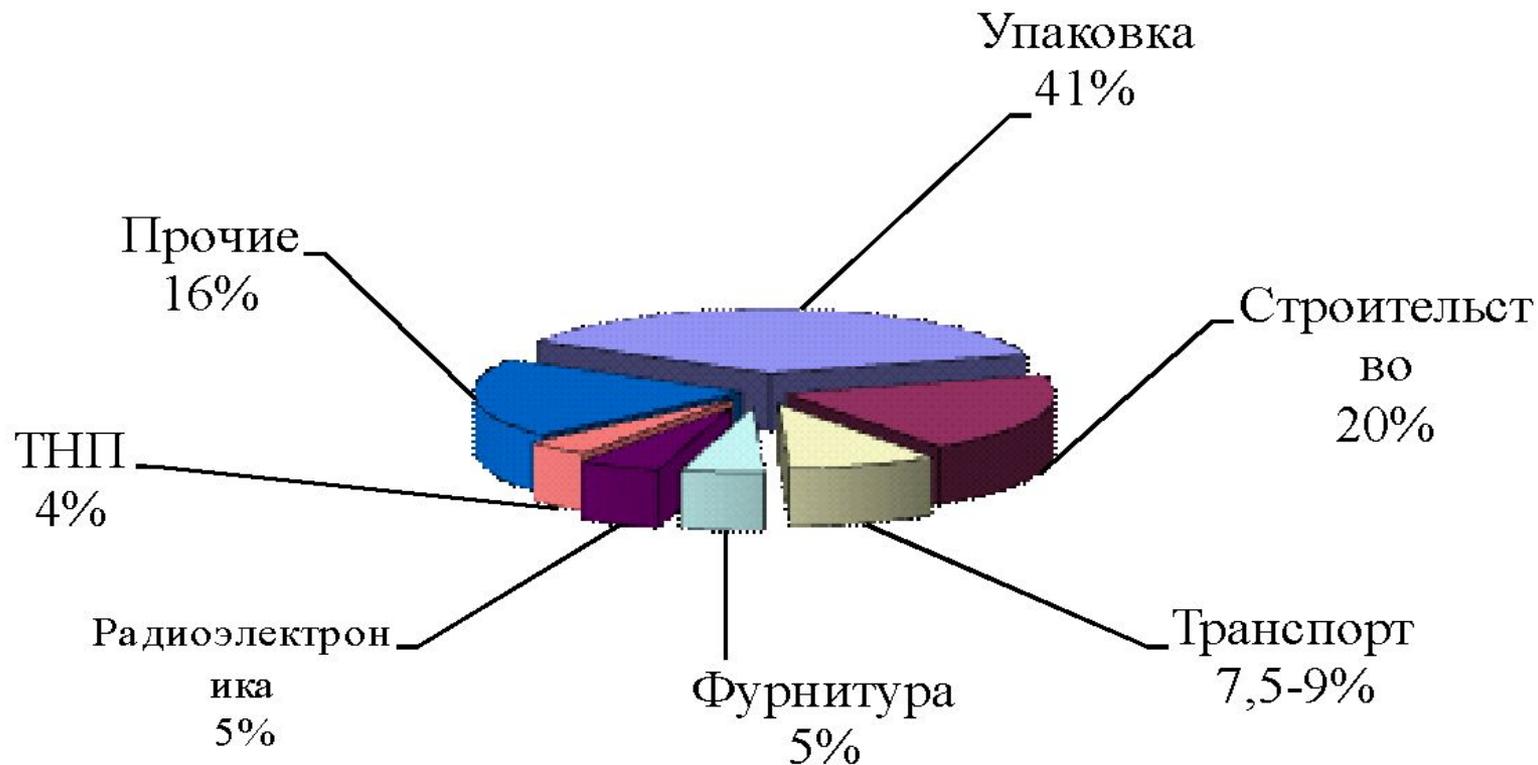


* Производство полимеров в России



Области применения полимеров



В крупном городе **на одного человека в среднем приходится 250-300 кг в год твердых бытовых отходов (ТБО)**

В России ежегодно образуется около **180 млн м³** твердых бытовых отходов, половину которых составляет пищевая упаковка.

Из них только **3 %** идет на повторную переработку, а остальные сжигаются или вывозятся на свалки. На свалках России накопилось **55 мегатонн ТБО**.

В Атлантическом океане космические спутники зафиксировали остров из плавающей упаковки площадью, соизмеримой с территорией Австралии.

Вместо экологически безопасного уровня расходования общемировой накопленной энергии, равной 1%, человечество сейчас потребляет 10%.

Продолжительность разложения наиболее распространенных тароупаковочных материалов в естественных условиях

Материал	Продолжительность разложения
Хлопковая ткань	1-5 мес
Бумага	2-5 мес
Кожа	25-40 лет
Нейлоновая ткань	30-40 лет
Алюминий	80-100 лет
Традиционные полимерные материалы	10-150 лет

Уровень утилизации разных материалов таков:

1.пластмассы (5,7%), 2. резина и кожи (14,3%), 3. текстиль (15,3%), 4.бумага и картон (50%), 5. дерево (9,4%), 6. пищевые отходы (2,4%), 7. сталь (35,8%), 8. алюминий (21,5%).

Методы переработки отходов

1. **Свалки** и получение биогаза.
2. **Повторное использование** (рециклинг)
3. **Биологическая переработка** отходов
4. **Термические методы** переработки:
 - Сжигание
 - Пиролиз
 - Газификация
 - **Высокотемпературный пиролиз и газификация**
 - **Переработка в среде низкотемпературной плазмы**
 - **Совместная термическая переработка твердых бытовых отходов и иловых осадков с городских очистных сооружений**

Существующие способы утилизации отходов

1. Свалки и получение биогаза

Свалки - серьезный источник загрязнения почвы, грунтовых вод и атмосферы:

1. токсичными химикатами, 2. высоко токсичными тяжелыми металлами, 3. свалочными газами, 4. при возгорании мусора диоксинами, фуранами и бифенилами.

Предельно допустимые концентрации опасных веществ превышаются в 1000 и более раз !!!!!

Один из выходов – санитарная земляная засыпка свалок и получение биогаза под засыпкой.

Бытовой мусор засыпают слоем грунта толщиной 0,6 - 0,8 м в уплотненном виде, комплектуют полигоны вентиляционными трубами, газодувками и емкостями для сбора биогаза. После накопления биогаз сжигают, что разрушает большую часть содержащихся токсичных компонентов за исключением тяжелых металлов

1. Длительность процесса: накопление и использование биогаза происходит через 5-10 лет после создания свалки, 2. выход биогаза не постоянен, 3. **Недостатки** рентабельность проявляется только при объемах мусора более 1 млн. тонн, 4. выделяется метан (приблизительно 36% всех выбросов метана в атмосфере).

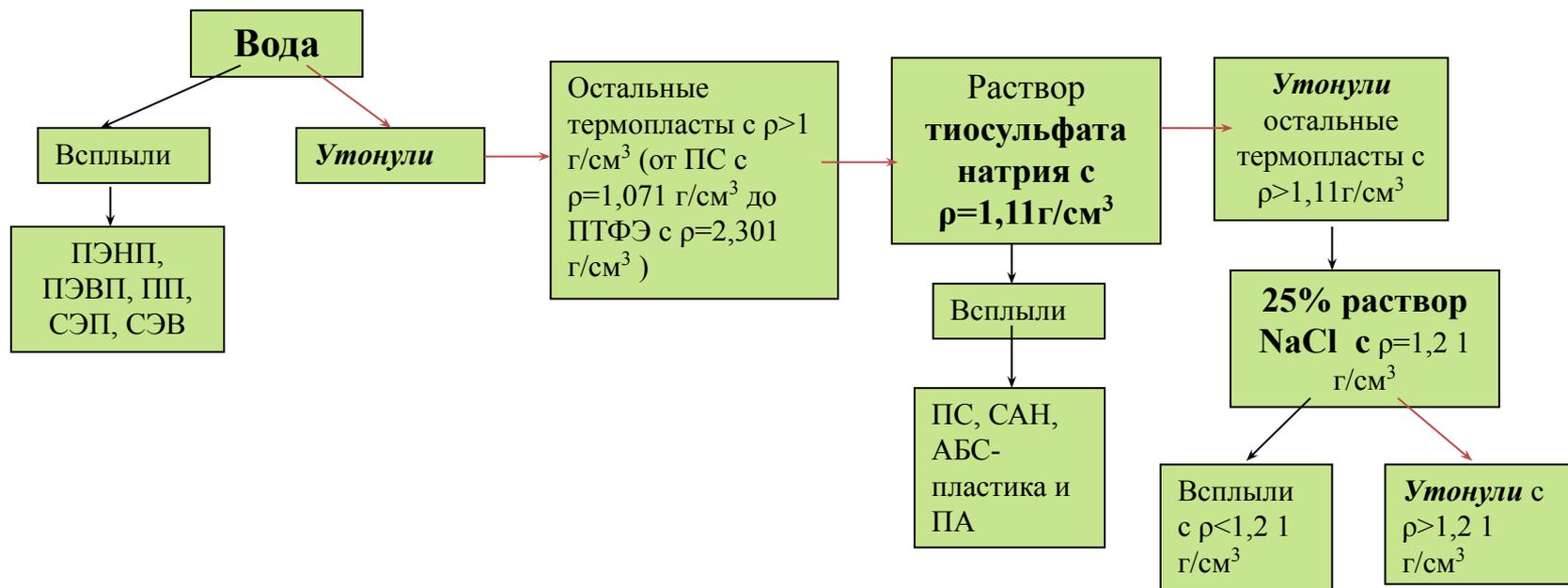
Метан - один из компонентов парникового газа, влияющий на парниковый эффект в атмосфере Земли !!!!!

2. Повторное использование (рециклинг)

Варианты: 1. сортировка уже смешанного мусора на специальных установках, с последующим возвратом материалов в производство (выход не более 30%).
2. исходное разделение мусора в местах его образования (отбирается до 80% полезного вторичного сырья).

Недостатки:

1. Низкая культура и дисциплинированность населения
2. Трудность и дороговизна сортировки и дальнейшей отдельной переработки пластмассовых материалов,
3. Ограниченное применение вторичных отходов в небольших объемах для упаковки (добавка к чистому сырью - не более 20%)
4. 4. Использование «вторички» для получения менее ответственных изделий



Опыт Германии показал, что:

- *рециклинг экономически целесообразен для таких материалов как **сталь, алюминий, стекло,***
- *в зависимости от местных условий, возможно, **бумага***
- *и ограниченно приемлем **для пластмасс, упаковочных материалов, отходов электроники и т.д.***

Объемы рециклинга

1. **В Германии - 76% всех отходов,**
2. **В Европе в среднем - 53%;**
3. **В Швейцарии и Японии соответственно 23% и 20% .**
4. **в США, включая компостирование - 32,4%**

3. Биологическая переработка отходов

1. *биопереработка штаммами микроорганизмов во вращающихся цилиндрических барабанах при полной изоляции от человека,*
2. *переработка органических отходов **калифорнийскими красными червями**, выделяющими ценное органическое удобрение - гумус.*

Варианты:

Недостатки: 1. необходимость строительства дополнительного завода для сложной сортировки и предварительной переработки отходов, 2. получаемый компост насыщен тяжелыми металлами и другими вредными компонентами, содержащимися в мусоре.

4. Термические методы переработки

Сейчас – это самые распространенные способы.

Варианты: сжигание, газификация и пиролиз

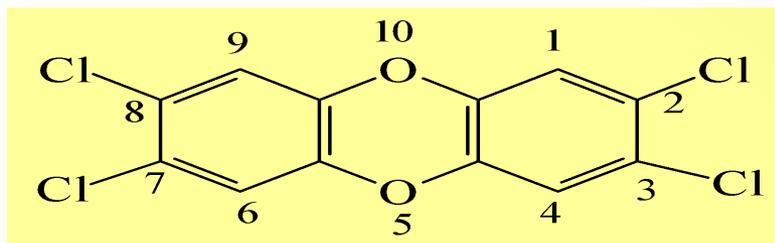
А) Сжигание

1. Требуются большие затраты энергоносителей,
2. Выбрасываются в атмосферу супертоксичные (супертоксиканты) вещества (полихлорированные дибензодиоксины, фураны и бифенилы и тяжелые металлы),
3. Образуются сверхтоксичные зола и шлак, 4. Стоимость захоронения золы и шлака на порядок выше стоимости захоронения мусора

Хлорорганические отходы, называемые "диоксины" разрушают гормональную систему человека, что приводит к иммунодефициту, к росту женских болезней, остеопорозу костей, к онкологии, детской смертности и инвалидности, снижению рождаемости, поражают печень, суставы, нервную систему, ЖКТ

«Диоксины» образуются при сжигании побочных продуктов *ЦБП, ПВХ, линолеума, упаковочного картона* и др.

«ДИОКСИН»



25 мая 2002г. Глобальная международная конвенция запретила использование 12 особо опасных стойких органических загрязнителей. В эту группу входят указанные *диоксины, фураны и бифенилы.*

Метод сжигания позволяет значительно сократить объем отходов, но при этом образуются еще более опасные для окружающей среды зола и шлак, требующие специальных мер по утилизации или захоронению («экобетонирование»)

КПД установок - менее 65%, большой расход жидкого топлива

Доля мусора, утилизируемого методом «сжигания»

<i>Австрия, Италия, Франция, Германия</i>	<i>Бельгия, Швеция</i>	<i>Япония</i>	<i>Дания, Швейцария</i>	<i>Англия, США</i>	<i>Россия</i>
20 – 40%	48 – 50%	70%	80%	14%	2-3%

Б) Пиролиз – двухступенчатый процесс

1. *разложение органических веществ без доступа кислорода при относительно низких температурах 450°- 800°С.*



2. Оба продукта сразу же, направляют в топку на сжигание. *Энергетически метод более выгодный*

В) Газификация - *разложение органических веществ в присутствии воздуха при высоких температурах 800°- 1300°С*

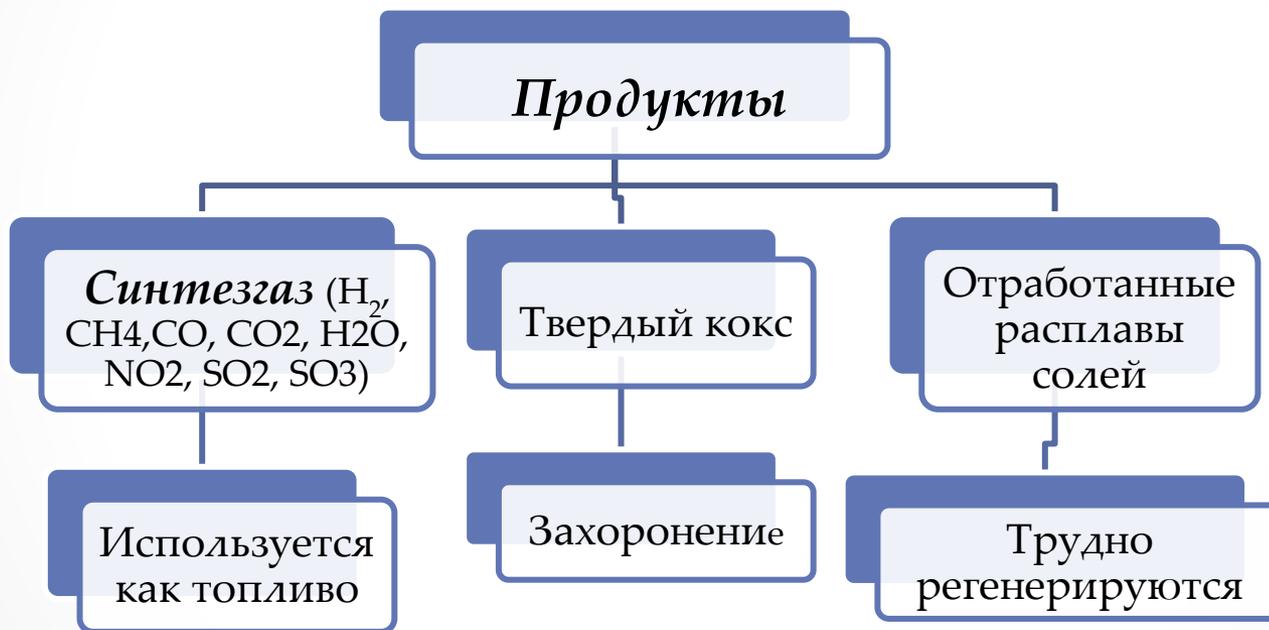
Недостаток: интенсивное образование диоксинов, фуранов и бифенилов, солей тяжёлых металлов, которые как и в других технологиях, из процесса не выводятся и загрязняют окружающую среду (см. таблицу).

Наименование загрязнителя	Мусоросжигатели, кг/т. отходов	Газификаторы, кг/т. отходов
Диоксины и фураны	$0,7 \times 10^{-7}$	$0,6 \times 10^{-6}$
Ртуть	3×10^{-3}	3×10^{-3}
Свинец	14×10^{-4}	13×10^{-4}
Двуокись серы	1,57	1,47
Оксид азота	1,12	1,43
Оксид углерода	0,21	0,14

Г) **Высокотемпературный пиролиз и газификация**

Условия: а) температура 1650°C - 1930°C ; мусор находится в объеме *металла*, *расплавленного в смеси с минеральными добавками* ,

б) температура до 1700°C ; мусор в объеме *расплава солей или щелочей* в смеси с добавками и в присутствии катализаторов.



Достоинство: переработка мусора практически любого состава и полностью разрушаются все диоксины, фураны и бифенилы.

Д) Переработка в среде низкотемпературной плазмы

Условия и преимущества: температура $2000^{\circ}-10\ 000^{\circ}\text{C}$; получают *металлы*, которые *можно использовать в металлургии.*

Недостатки: а) высокая себестоимость; б) *оборудование камер быстро выходит из строя.*

Е) Совместная термическая переработка твердых бытовых отходов и иловых осадков с городских очистных сооружений

Недостаток: *образование шлаков и золы с тяжелыми токсичными металлами, требующих захоронения*

Общий недостаток для всех выше указанных методов:

- 1. загрязнение окружающей среды токсичными веществами,*
- 2. некупаемость экологических мероприятий*
- 3. невозможность добиться экологически чистой переработки или уничтожения многих материалов и веществ*

ВЫВОД: **К сожалению** проблема утилизации отходов на настоящий момент не имеет удовлетворительного решения

Утилизация полимерных отходов

1. *Уничтожение полимерных* отходов теми же способами, что и бытовых (сжигание, захоронение и др). + *радиационная обработка*

- Радиация (гамма-облучение, ПУЭ, ПУН и др.)
- Олигомеры и низкомолекулярные радикалы
- + Кислород воздуха – фото-, термоокислительная деструкция
- Спирты, эфиры, кислоты, карбонильные соединения
- Вовлекаются в природные процессы метаболизма

2. Наиболее предпочтительно *повторное использование полимерных отходов и их вторичная переработка в новые виды изделий*

Условия : *обеспечение организованного сбора вторичного сырья и его сортировка*

Мероприятие: *Нанесение экологической маркировки*



"Голубой Ангел" (Германия),



"Белый Лебедь" (Скандинавские страны),



"Эко-знак" (Япония),



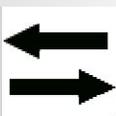
а также экологические знаки различных товаропроизводящих фирм, стремящихся внести свой вклад в охрану окружающей среды.



Основой единой экомаркировки в соответствии с требованиями Европейского Сообщества (ЕС) является знак, который может быть выполнен в двух цветах (зеленом и голубом), а также черным по белому или белым цветом на черном фоне.



К этой группе можно отнести знаки, обозначающие изделия, поддающиеся повторному использованию или полученные в результате вторичной переработки. Существует большое разнообразие таких знаков, но наиболее распространенными являются знаки, представляющие замкнутый цикл, обозначающие систему "создание - применение - утилизация" с указанием материала, из которого произведено данное изделие.



2. Обязательные знаки, указывающие на возможность повторного или многократного использования



Подлежит вторичной переработке ("петля Мебиуса") знак "Зеленая точка" (Германия)



Частично или полностью произведена из вторичного полимерного сырья с указанием его процентного содержания

Упаковочные материалы внутри знаков обозначаются следующими цифрами:

<i>пластмассы</i>	<i>бумага и картон</i>	<i>металлы</i>	<i>древесина</i>	<i>текстиль</i>	<i>стекло</i>
1 ÷ 19	20 ÷ 39	40 ÷ 49	50 ÷ 59	60 ÷ 69	70 ÷ 79

- ПЭТ (PET и цифра 1) - *полиэтилентерефталат*,
- ПЭНД (HDPE и цифра 2) - *полиэтилен низкого давления*,
- ПВХ (PVC и цифра 4) - *поливинилхлорид*,
- ПЭВД (LDPE и цифра 3) - *полиэтилен высокого давления*,
- ПП (PP и цифра 5) - *полипропилен*,
- ПС (PS и цифра 6) - *полистирол* и т.д.

. Знаки, призывающие к сбережению окружающей среды.



Знаки, предупреждающие об опасности изделия или предмета для окружающей среды

К ним относятся:

специальные знаки для обозначения веществ, представляющих опасность для морской фауны и флоры, при их перевозке водными путями;

- знак "Опасно для окружающей среды", используемый законодательством ЕС
- , принятым по классификации, упаковке и маркировке веществ и препаратов.



Единое мнение мирового научного сообщества:

Основной способ решения проблемы полимерного мусора
— создание и производство фото- и биоразлагаемых полимеров, способных разлагаться в природе на безвредные компоненты

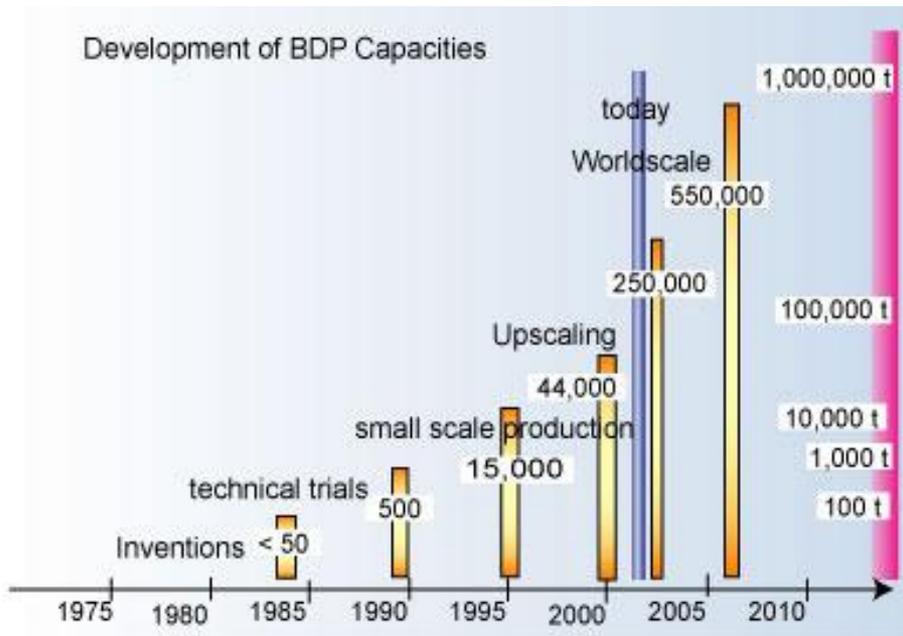


Рис. 1. Объемы производства биоразлагаемых полимеров

Доля биоразлагаемых полимеров от общего объема производства :

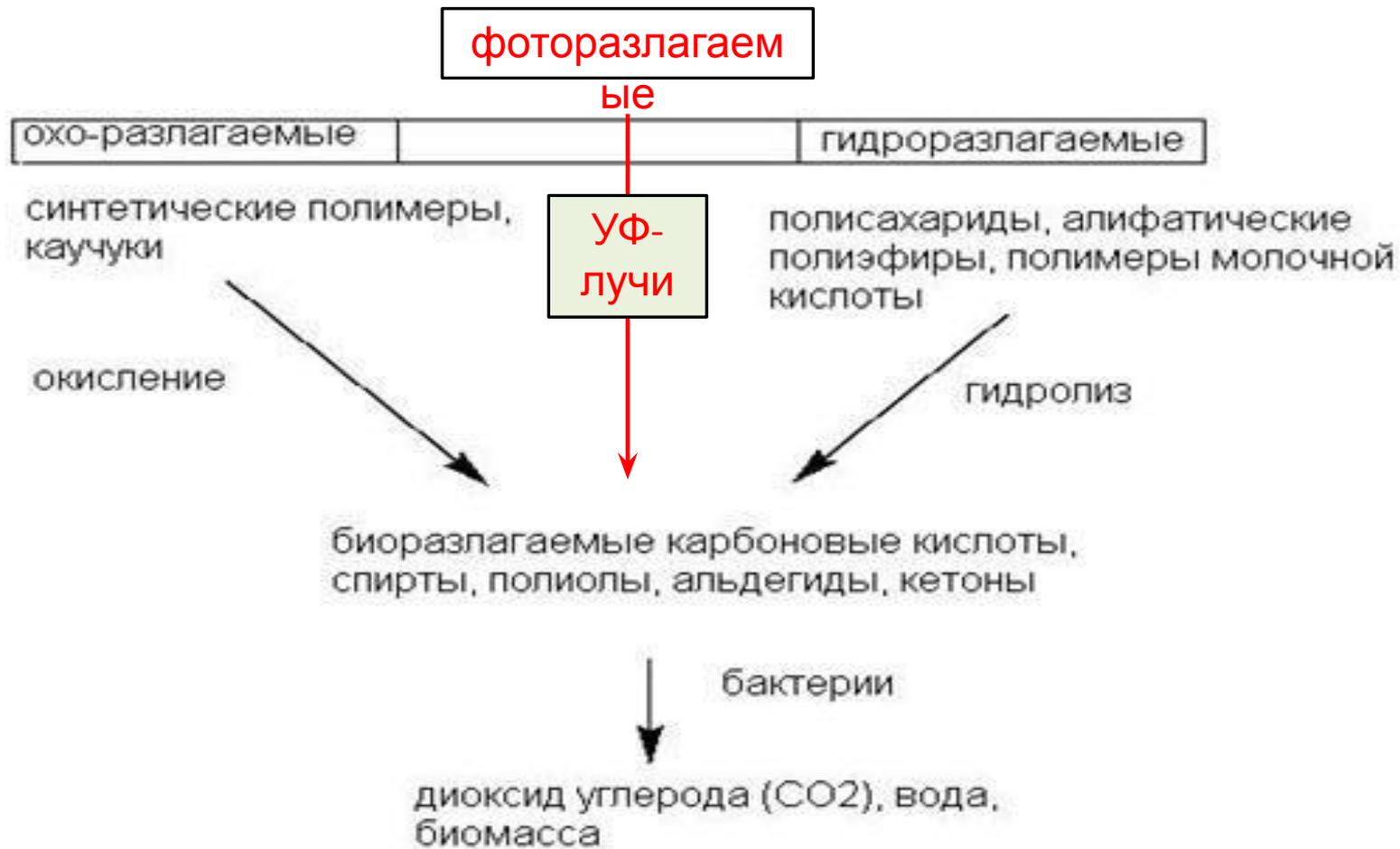
2010 год - 2%

2020 год - 5% (прогноз)

Основное направление использования:

- упаковка,
- с/х пленка,
- одноразовая посуда

Стадии разложения полимеров



- **Способа природного разложения полимеров**
 - **Компостирование**
 - **Биоразложение**

Компостирование - саморазогреваемый, аэробный процесс разложения органических отходов с растительными сухими добавками. Процесс компостирования - в основном окислительный процесс

Биоразложение - сумма микробных процессов, приводящих также к распаду органических веществ до простейших соединений. При биоразложении протекают одновременно поглощение кислорода, гидролитическое и энзимное (ферментативное) разложение.

Полимер считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев (до 2-5 лет).

Основные продукты распада - углекислый газ и вода.

Свойства и требования к фото-, оксо-, биоразлагаемым полимерам

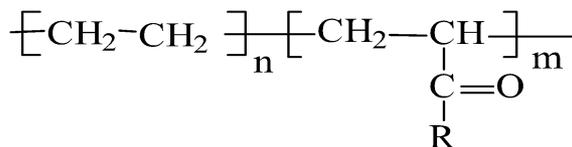
1. Расщепляться в условиях окружающей среды с помощью УФО и микроорганизмов, *таких как бактерии или грибки*
2. Производиться из возобновляемых источников, *таких как сахара, извлеченные из кукурузы, соломы, картофеля и др. растений* и в меньшей степени из нефтехимических сырьевых материалов.
3. Получаться и перерабатываться с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, *включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.*

- Направления создания фото-, биоразлагаемых полимеров
 - *Напр 1. модификация* уже существующих промышленных полимеров
 - *Напр 2. композитные материалы* на основе природных полимеров
 - *Напр 3. Новые полимеры* на основе полиэфиров гидроксикарбоновых кислот

Направление 1. Модификация синтетических полимеров

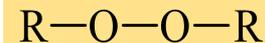
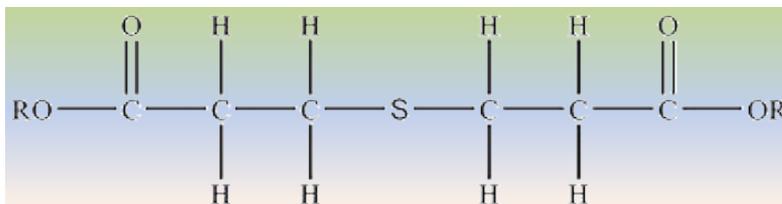
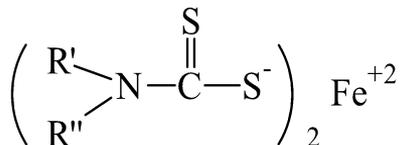
• Способы модификации известных промышленных полимеров

- **А. Введение активных добавок, мономеров, ускоряющих фото-, оксо-, биоразложение полимеров** (гр. **C=C, C=O, O-O** и др)
- **Б. Механическое смешение полимеров с небольшой добавкой природных биоразлагаемых полимеров**
- **В. Получение сополимеров методом ПК, где один из сомономеров ускоряет разложение** (гр. сл. эфиров, амидов и др.)



Добавка при синтезе полимера
другого мономера.
Доля винилкетона – 2-5%

Первый путь модификации
– введение фотодегрантов



Доля дитиокарбамата или
диалкилтиодипропионата
– 1%



Показатели d_2w

Производитель-Symphony Environmental
поставщик ООО «International Plastic
Guide»

Полимер-носитель	ПЭВД
Внешний вид	гранулы бежевого цвета
Насыпная плотность	600 ($\pm 0,05$) кг/м³
Термостабильность	250°C, 5 минут
Упаковка	25кг, ПП мешки

**Бактерии приступают к уничтожению мусора
через 8-12 недель**

27 Октября
30 дней экспозиции



30 Декабря
92 дня экспозиции



Второе направление - механическое смешение известных полимеров с небольшим количеством биodeградируемых природных полимеров, таких как крахмал, целлюлоза, полилактиды на основе молочной кислоты.

Природные полимеры выполняют роль наполнителей, армирующих добавок.

Доля природных биodeградируемых полимеров - 5...6 %.

2 направление считается мало перспективным

Февраль 15/2012 ЗАО "ПОЛИПАК" (Курская обл., г.Железногорск) получил в январе сертификат соответствия стандарту ASTM D6954-04, разработанному для оксо-биоразлагаемых пластиков.



09.12.2011 **ООО "ПУМа"** ("Производство упаковочных материалов"), резидент Переславского технопарка (Переславль-Залесский, Ярославская область), открыло производство экологичной полиэтиленовой пленки

Объем инвестиций для реализации проекта и выхода на полную мощность составляет 85 млн рублей, срок окупаемости - 3 года, производственные мощности позволяют выпускать 400 тонн пленки в месяц.

Март 12/2012 Воронежская молодежная экологическая компания «Бриз» вскоре освоит производство биоразлагаемых пакетов и упаковок



Свойства пленки, изготовленной из алифатического-ароматического сополиэфира Ecoflex F и полиэтилена низкой плотности LDPE с толщиной 50 мкм.

Свойство	Единица измерения	Метод	Ecoflex F	LDPE (ПЭНП)
Прозрачность	%	ASTM D 1003	82	89
Прочность на разрыв	Н/мм ²	ISO 527	35/44	26/20
Растягивающее напряжение при разрыве	Н/мм ²	ISO 527	36/45	-
Относительная деформация растяжения при разрыве	%	ISO 527	560/710	300/600
Энергия разрушения (Dynatest)	Дж/мм	DIN 53373	24	5,5
Скорость пропускания:				
Кислорода	мл/(м ² д бар)	DIN 53380	1400	2900
Паров воды	г/(м ² д)	DIN 53122	170	1,7

Из полимера, полученного совместной *сополиконденсацией* этиленгликоля, терефталата и бутанадипината получают биоразлагаемые тарелки, миски, коробки для бутербродов и обертки для бутербродов, домашние салфетки для вытирания, мешки для дворового и садового мусора, геотекстильные материалы и сельскохозяйственные пленки.

Фирма «BAYER AG» выпускает новые компостируемые, биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты на основе полиэфирамида:



Полиэфирамид

При увлажнении изделия *из такого полимера* разлагаются за десять дней на биомассу, диоксид углерода и воду.

Потребность Западной Европы в компостируемых биодеструктурируемых материалах из полиэфирамидов, сополиэфиров *составляет 200 тыс. т/год.*

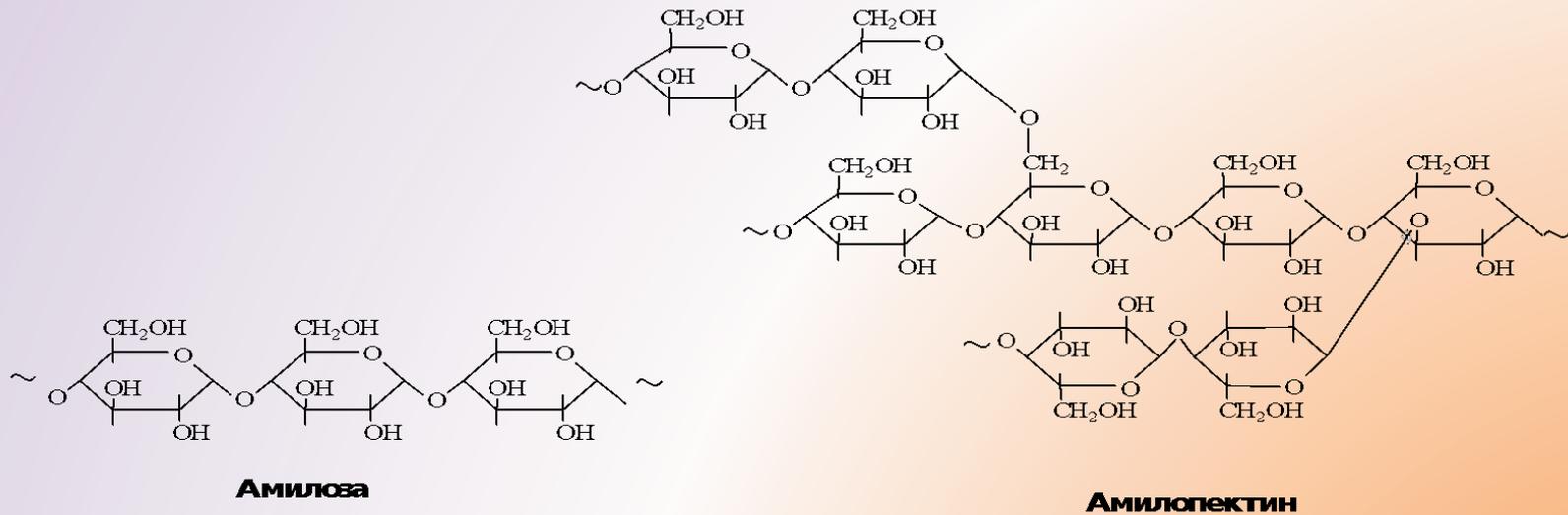
В Италии фирма «*Novamont*» выпускает биоразлагаемый материал на базе полиамида с окисляющимися гидрофильными соединениями, имеющими низкую молекулярную массу. Под действием микроорганизмов окружающей среды *материал распадается на мономеры в течение нескольких месяцев.*

Направление 2. Пластмассы с природными полимерами

Основа пластмасс - природные полимеры: *крахмал, целлюлоза, хитозан или белки.*

Добавки: пластификаторы, упрочняющие наполнители, синтетические полимеры и др.

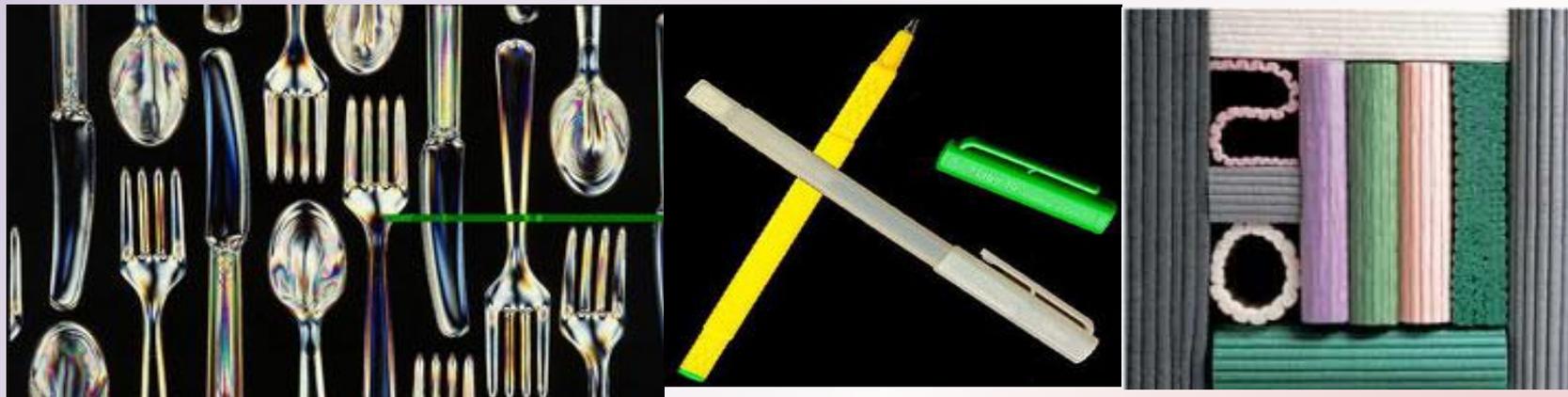
Самая распространенная **основа** для разлагаемых материалов — *крахмал.*



Фрагменты макромолекул крахмала

Такую биоупаковку можно собирать и складывать в компост. Пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40°C за семь суток.

После замены части гидроксильных групп на простые или сложноэфирные повышается водостойкость, увеличивается его теплостойкость, устойчивость к воздействию кислот и срезающему усилию.



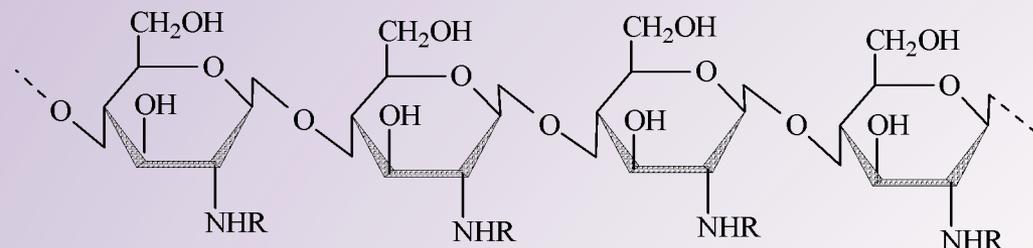
Столовые приборы, ручки и пенопласт, изготовленные из биоразлагаемого модифицированного крахмала в сочетании с полиэфиром

*Фирма «Biotec GmbH» на основе крахмала производит биопластмассы различного назначения. **Время разложения** таких материалов в компосте при 30°C — два месяца.*

*Чешская фирма «Fatra» совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала **разлагающуюся за три-четыре месяца** упаковочную пленку на основе крахмала с полиолефином.*

*Готовая пленка стоит примерно **1,9 дол./кг.***

Японские биоразлагаемые пластики на базе целлюлозы и хитозана из панцирей крабов и креветок (10-20% хитозана) .



Хитозан R = H

*Хитозан меняет скорость биоразложения в зависимости от методов обработки. Биodeградируемость хитозановых пленок от **28 дней до 2 мес.***

Плотность такого пластика : 0,1–0,3 г/см³

Японская фирма «Showa» разработала **биоразлагаемый пластик** на основе гидрофобного **белка целлина** с добавкой метакрилированного желатина для корпуса телевизоров и персональных компьютеров.

*Этот пластик **не боится высоких температур, прочен, упруг. Разлагается в воде и под действием почвенных бактерий.***

2 направление ценно тем, что природные полисахариды, белки, лигнин - это возобновляемое сырье. Основная задача— подобрать такое соотношение компонентов, чтобы свойства композитов приближались к синтетическим полимерам.

Направление 3. Биоразлагаемые полиэфиры на базе гидроксикарбоновых кислот

В 1925 году ученые обнаружили, что *полигидроксимасляная кислота* — очень хорошая питательная среда для различных видов микроорганизмов. Они с удовольствием едят ее и оставляют только «рожки да ножки», т.е. углекислый газ— CO_2 и воду H_2O .

Наименование гидроксикарбоновой кислоты	Структурная формула	Название полиэфира и его обозначение в литературе	Структурное звено полиэфира
2-гидроксипропионовая (молочная, иначе лактид)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полилактид (PLA)	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{H}$
2-гидроксимасляная	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	поли 2-гидроксипропионат (PHB)	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{H}$
3-гидроксивалериановая	$\begin{array}{c} \text{OH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	поли 3-гидроксивалерат (PHV)	$\text{OH}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{H}$

Самый перспективный биodeградируемый пластик для упаковки — продукт конденсации молочной кислоты – **полилактид (PLA)**.

Мономер **лактид** и полимер **полилактид** можно производить:

- 1. Синтетическим** способом,
- 2. Ферментативным брожением** декстрозы сахара, мальтозы, суслу зерна или картофеля с помощью бактерий типа *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Lactococcus* и *Streptococcus*, а также некоторых грибковых штаммов типа *Rhizopus Oryzae*.

В компосте он **разлагается за 1 мес.** и **переваривается** микробами морской воды.

После введения модификаторов (крахмал, глицерин, сорбит) PLA обладает ярким блеском и прозрачностью, может составить конкуренцию полистиролу и PET

PLA уже используется в материалах **жесткой упаковки для фруктов и овощей, яиц, деликатесных продуктов и выпечки.**

Пленки применяют для упаковывания сэндвичей, леденцов и цветов. Кроме этого выпускают **бутылки для воды, соков, молочных продуктов и съедобных масел**

PLA
На основе поликонденсации
молочной кислоты

Mitsui Toatsu
(Япония)

NatureWorks
На основе полимеризации
лактида

NatureWorks LLC
(США)

PLA при комнатной температуре по многим свойствам близок к ориентированному ПП

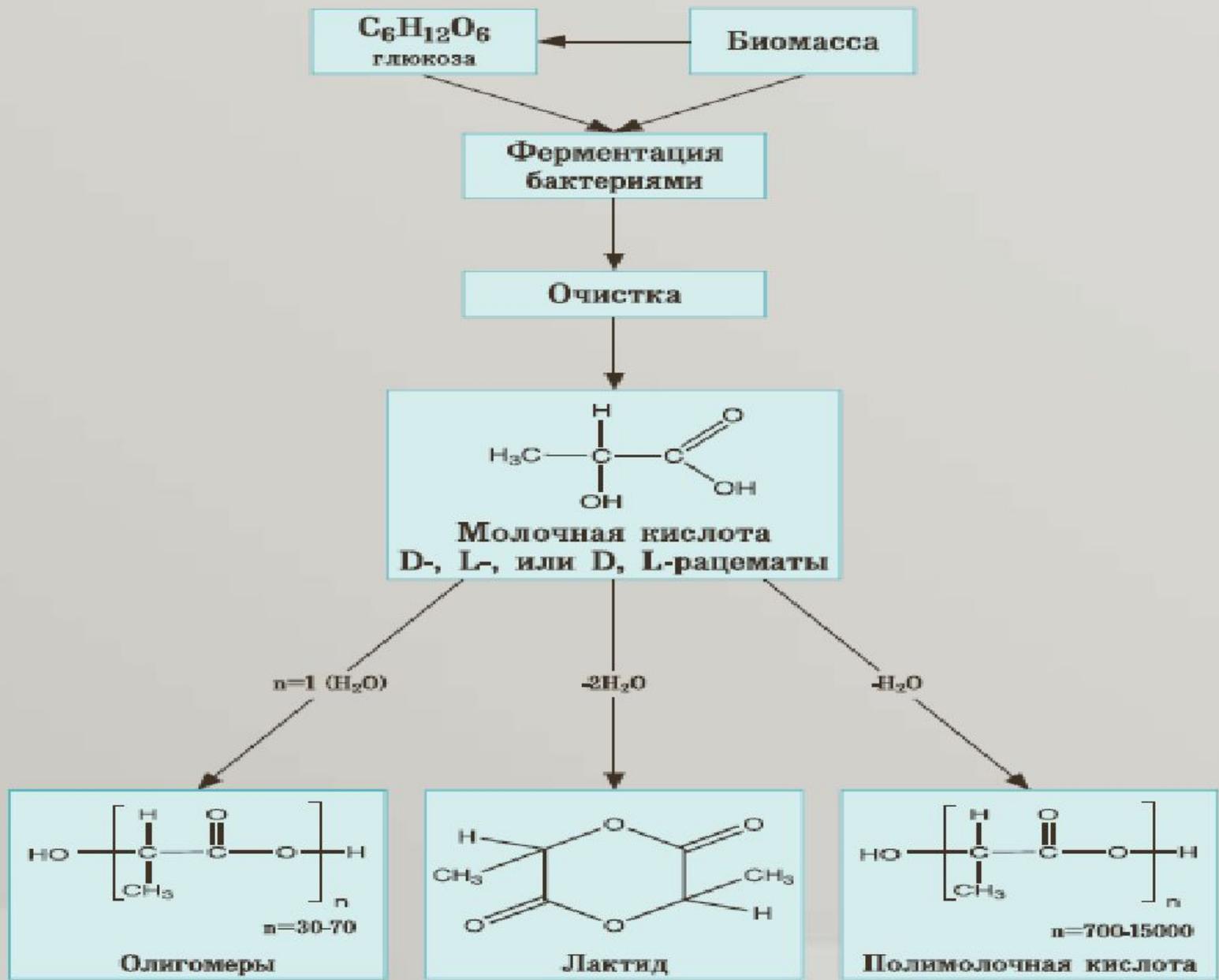


Рис. 1. Пути синтеза полилактатов



Изделия из полилактида: контейнеры для фруктов; полимеры в отделке салона автомобиля Toyota Fine-T; компакт-диски торговой маркой MildDisc; пленка; одноразовая посуда; бутылки для воды, имплантанты в медицине.

Полилактид – дорогой. Задача – снизить его цену с 250 до 2,2 – 1.35 дол./кг

Чтобы удешевить процесс производства биоразлагаемых РНА, надо найти бактерии, которые работают более эффективно и производят больше полимера.

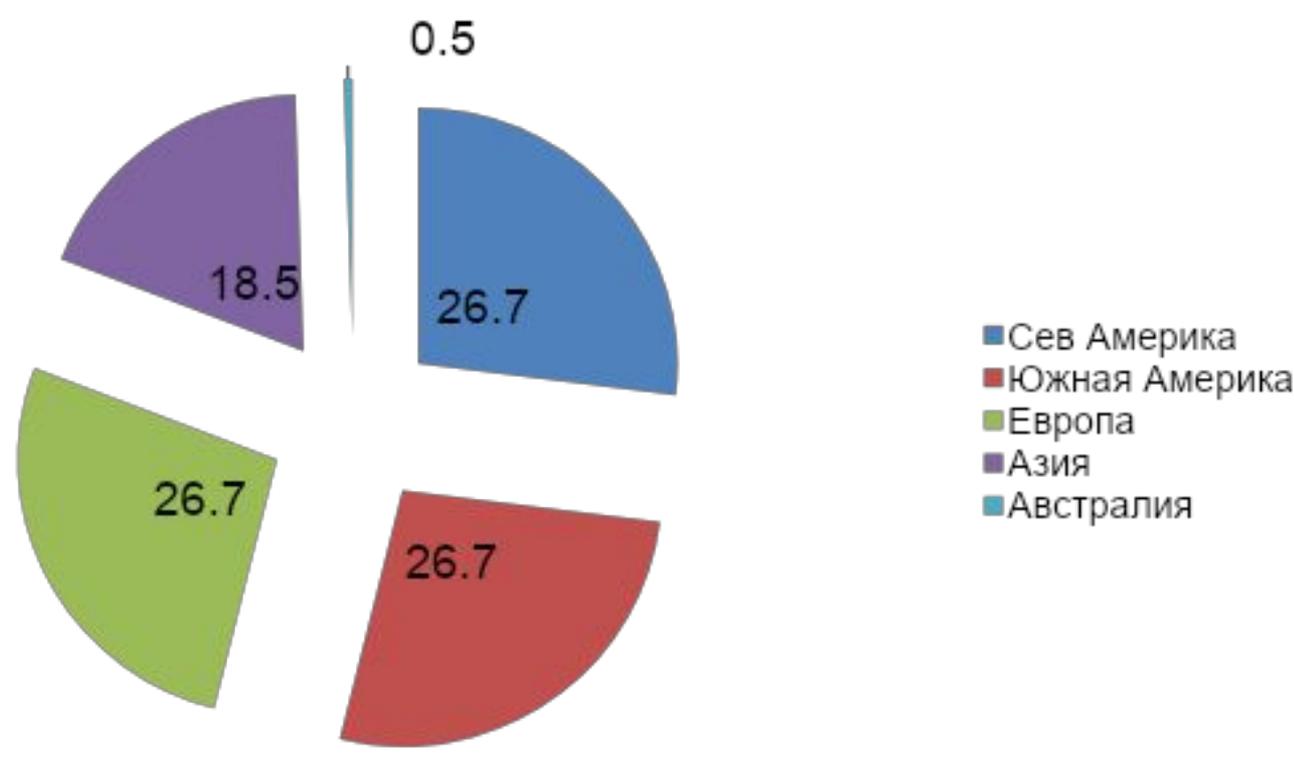
Чаще всего в качестве исходного сырья (пищи для бактерий) используют сахар, органические кислоты, спирты.

Сегодня считается удачей, когда кубометром фермента производится 50-60 кг полимера в день.

Известно, что из **80 организаций**, производящих в различных странах биоразлагаемые пластики или их смеси, около **8% компаний** занимаются **производством пластиков на основе РНА** в промышленном масштабе, и около **20% компаний**, перечисленных в этом списке, производят пластмассовые материалы на основе PLA.

Более 30% из них выпускают биоразлагаемые **пластики на основе крахмала** или смеси, где крахмал является значимой составляющей. **Остальные (62 %) – модификацией** полимеров **фото-, био-, оксоразлагающими добавками**

Объемы производства биополимеров в разных странах, %





**Спасибо
за внимание!!!**