



А. Б. Тарнавський, У. В. Хром'як

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ ГРИБОВИЦЬКОГО СМІТТЄЗВАЛИЩА ТА МОЖЛИВІСТЬ ЇХ ПОВТОРНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ

Одним із основних методів зменшення обсягу полімерних відходів і охорони навколишнього природного середовища є вторинне перероблення пластмас. Наведено результати досліджень основних експлуатаційних та технологічних показників товарного поліетилену низької густини та його відходів з території Грибовицького сміттєзвалища. Встановлено, що поліетиленові відходи мають більшу текучість, проте нижчі фізико-механічні та теплотехнічні показники, ніж товарний поліетилен. Це можна пояснити зменшенням молекулярної маси полімерного ланцюга внаслідок перебігу окислювальної деструкції. Зазначені явища також підтверджуються даними ІЧ-спектроскопії досліджуваних зразків. У ІЧ-спектрах поліетиленових відходів виявлено додаткові смуги з частотою поглинання в межах 1900 та 1740 cm^{-1} , що свідчить про наявність аморфних зон. Поряд з цим, зменшення кристалічності відходів, порівняно з товарним поліетиленом, призводить до зростання усіх сорбційних показників досліджуваних матеріалів, які містять домішки відходів. Можна рекомендувати переробляти відходи поліетилену низької густини Грибовицького сміттєзвалища з товарним поліетиленом у частці до 20 % мас. Проте під час перероблення поліетилену з домішками його відходів бажано температуру перероблення матеріалу по зонах матеріального циліндра литтєвої машини зменшувати на 15-25 °С порівняно з рекомендованими значеннями для перероблення товарного поліетилену.

Ключові слова: відходи; поліетиленові відходи; товарний поліетилен низької густини; реологічні показники; фізико-механічні властивості; сорбція; перероблення.

Вступ. Сміттєзвалище у селі Великі Грибовиці поблизу Львова (Львівський полігон твердих побутових відходів) є одним з найбільших забруднювачів навколишнього природного середовища (НПС) у Львівській обл. Його загальна площа становить близько 33 га. На цей час сміттєзвалище є закритим. Причиною закриття стала пожежа, яка виникла на його території 29 травня 2016 р., і наступний зсув значного обсягу сміття (Граєдіа Нгубовтського сміттєзвалища, 2016).

Окрім відходів зі Львова, на територію полігону звозили тверді побутові відходи (ТПВ) з населених пунктів Жовківського, Кам'яно-Бузького, а також частин Пустомитівського, Яворівського і Миколаївського р-нів. За різними даними, товщина ТПВ на полігоні змінюється в межах 3-10 м, а в окремих місцях досягає навіть 50 м і більше.

На сьогодні морфологія складу ТПВ полігону істотно відрізняється від тих значень, які було визначено ще 5-6 років тому. Основною причиною зміни складу ТПВ є зростання обсягу різноманітних пластмас, пакувальних матеріалів на основі полімерів, які широко використовують у повсякденному житті значної кількості мешканців Львова. Загальна частка полімерів у ТПВ змінюється в межах 12-14 % залежно від пори року (Khromiak, & Tarnavskiy, 2016).

Серед усього різноманіття полімерних відходів чи не найбільша частка припадає на відходи поліетилену низької густини (ПЕНГ). Основними виробами на основі ПЕНГ, які потрапляють на Грибовицьке сміттєзвалище, є тара після багаторазового використання (ящики для транспортування харчових продуктів), різноманітні пакувальні матеріали (упаковка, відпрацьовані кульки, клейонка і т. ін.). Внаслідок зростання обсягу полімерних відходів зростає ризик істотного забруднення земель, водних ресурсів, НПС (Pavliuk, 2010). Усе це разом з іншими джерелами забруднень призводить до глобального екологічного колапсу. Якщо не вживати термінових і дієвих заходів, то на межі загибелі і вимирання може опинитися значна кількість птахів, тварин, риб, унікальних рослин тощо.

На сьогодні багато підприємств здійснює вторинне перероблення пластмасових пляшок, ящиків, плівок та інших матеріалів, які втратили свої споживчі характеристики. З одного боку, такий процес дає змогу заощадити цінну полімерну сировину, а з іншого – зменшити забрудненість НПС. Зазвичай вторинну полімерну сировину використовують для виготовлення "не технологічних" виробів і вміст її у первинній (товарній) полімерній сировині не перевищує 20 % мас. (Suberliak, & Bashtannyk, 2007). Для сумішей на основі ПЕНГ вміст

Інформація про авторів:

Тарнавський Андрій Богданович, канд. техн. наук, доцент. Email: andry090880@ukr.net

Хром'як Уляна Володимирівна, канд. техн. наук, доцент. Email: ulanajukovska@gmail.com

Цитування за ДСТУ: Тарнавський А. Б., Хром'як У. В. Технологічні показники відходів поліетилену низької густини Грибовицького сміттєзвалища та можливість їх повторного перероблення. Науковий вісник НЛТУ України. 2017. Вип. 27(6). С. 121–124.

Citation APA: Tarnavskiy, A. B., & Khromyak, U. V. (2017). Technological Characteristics of Low-Density Polyethylene Waste from the Gribovytsky Dump and the Possibility of its Recycling. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(6), 121–124. <https://doi.org/10.15421/40270624>

відходів у товарному ПЕНГ може досягати і до 30 % мас. (Klinkov, Beljaev, & Sokolov, 2005).

Мета дослідження. Визначення технологічних та експлуатаційних властивостей матеріалів на основі сумішей відходів ПЕНГ з товарним ПЕНГ для встановлення можливості вторинного перероблення поліетиленових відходів Грибовицького сміттєзвалища.

Матеріали та методи дослідження. Матеріалами для досліджень були суміші на основі відходів ПЕНГ і товарного ПЕНГ (марки 10203-003, 10702-020 і 10603-007, що мають дуже схожі фізико-механічні властивості). Відходи ПЕНГ збирали на поверхні території Грибовицького сміттєзвалища і піддавали очищенню від сторонніх домішок, бруду перед їх грануляцією та виготовленням стандартних зразків для досліджень ISO R527 (тип 2) (GOST 11262-80, 1980). Експериментальні дані отримували з використанням стандартних методик і сучасних методів досліджень структури і властивостей полімерних матеріалів. Для цього провели реологічні та фізичні дослідження властивостей полімерних сумішей, застосували метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектри) та термомеханічний аналіз. Експерименти проводили із використанням стандартизованих лабораторних приладів та промислового термопластавтомата і обробляли на ПК за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм.

Результати дослідження. Текучість полімерів є однією із основних показників, яка характеризує здатність матеріалу до перероблення. Тому реологічні характеристики полімерів є теоретичною основою їх перероблення. Знаючи їх, можна розрахувати швидкість руху розтопу полімеру по каналах інструмента, що створює форми, та визначити умови, що потрібні для заповнення розтопом прес-форми, тобто забезпечити отримання виробів доброї якості.

Для сумішей на основі ПЕНГ та його відходів реологічні властивості визначали за стандартною методикою (GOST 11645-73, 1973) за температур 190, 210 та 230 °C (463, 483 та 503 K) і мас вантажу від 5 до 20 кг. Вибір цих значень температури пов'язаний з тим, що вони відповідають інтервалу перероблення ПЕНГ у промислових умовах. За результатами проведених досліджень розраховано залежності ефективної в'язкості розтопів досліджуваних матеріалів на основі ПЕНГ від напруження зсуву за різних температур (рис. 1 і 2).

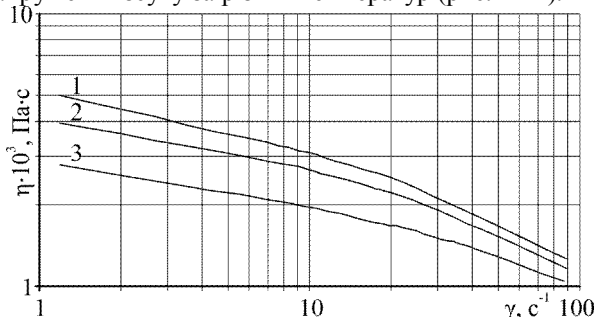


Рис. 1. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву товарного ПЕНГ: 1-190 °C; 2-210 °C; 3-230 °C

Дослідження реологічних властивостей сумішей на основі ПЕНГ показали, що із підвищенням температури в'язкість товарного ПЕНГ та його відходів зменшується. Для відходів ПЕНГ зменшення в'язкості розтопів за однакової температури, порівняно з товарним ПЕНГ, є значнішою. У всьому досліджуваному інтервалі

швидкостей зсуву усіх розтопів матеріалів значення їх ефективної в'язкості не є постійним. Це свідчить про те, що з підвищенням напруження зсуву аномалії в'язкості розтопів проявляються більшою мірою. Для розтопів відходів ПЕНГ, на відміну від товарного ПЕНГ, ці аномалії є більш вираженими, що свідчить, очевидно, про зміни міжмолекулярних взаємодій у міжфазних шарах, перебіг деструктивних явищ і зменшення молекулярної маси макромолекул полімера.

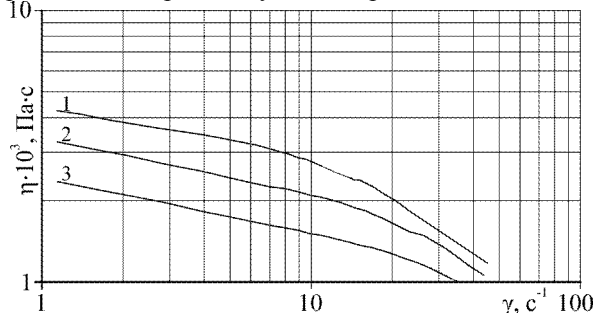


Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву відходів ПЕНГ: 1-190 °C; 2-210 °C; 3-230 °C

Одним із важливих методів, за допомогою якого можна визначити будову макромолекул полімера, є інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектри). В інфрачервоному спектрі макромолекул поліетилену найсильніше розгалужуються дві смуги за 725 та 1460 cm^{-1} . Смуга 725 cm^{-1} показує маятникові коливання γ_r груп $-\text{CH}_2-$ і розкладається на два складники – 720 та 731 cm^{-1} . Смуга 1460 cm^{-1} показує деформаційне коливання σ груп $-\text{CH}_2-$ і розкладається на складники 1463 та 1473 cm^{-1} (Tarasevich, 2012). Смуги у діапазоні 720-731 cm^{-1} ІЧ-спектрів поліетилену вказують на наявність кристалічних зон. Окрім цього, до коливань кристалічних зон поліетилену відносять смуги 1080, 1176 та 2016 cm^{-1} . Смуги поліетилену 1303, 1352 та 1368 cm^{-1} вказують на наявність аморфних зон. На рис. 3 наведено ІЧ-спектри товарного ПЕНГ.

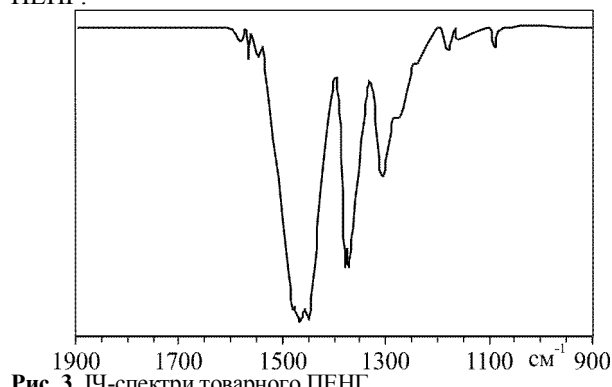


Рис. 3. ІЧ-спектри товарного ПЕНГ

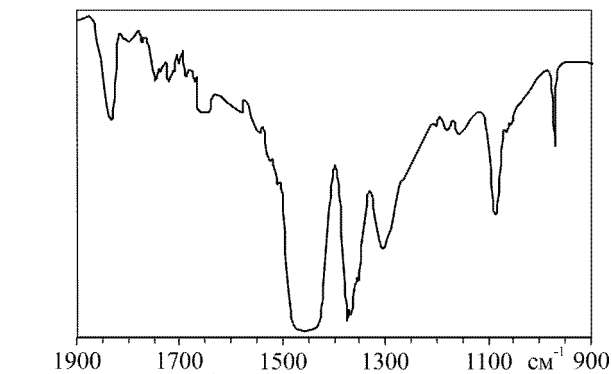


Рис. 4. ІЧ-спектри відходів ПЕНГ

На ІЧ-спектрах відходів ПЕНГ (рис. 4), на відміну від ІЧ-спектрів товарного ПЕНГ, з'являються додаткові смуги, які можуть свідчити про наявність у полімерному матеріалі процесу природного старіння. Цей процес супроводжується окислювальною деструкцією (Nychurogenko et al., 2015). Підтвердженням окислювальної деструкції матеріалу є наявність у відходах ПЕНГ смуги в межах 1900 см^{-1} та смуги з частотою поглинання 1740 см^{-1} , яка відповідає за валентні коливання карбоксильних груп.

Інтенсивність смуги 1378 см^{-1} вказує на наявність значної кількості метильних груп в основному ланцюгу поліетилену, що може бути спричинено деструкцією полімерного ланцюга. Окрім цього, розрив ланцюга може призводити до утворення ненасичених функціональних груп і макромолекула вторинного поліетилену буде містити ненасичені зв'язки вініліденового типу (утворення смуги 989 см^{-1}). Тому можна вважати, що процес окислення поліетилену, його природне старіння зменшують молекулярну масу та ступінь кристалічності і тим самим погіршують технологічні властивості матеріалу під час його перероблення у виробі.

Термомеханічні характеристики полімерних матеріалів, що пов'язані з гнучкістю макромолекул та їх внутрішньою структурою, доцільно досліджувати за допомогою термомеханічних кривих. Окрім цього, термомеханічні криві дають змогу визначити інтервали фазових станів полімеру та їх температурні переходи.

Термомеханічні криві сумішей на основі поліетилену (рис. 5) знімали за однакових умов і швидкостей нагрівання $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ (GOST 21553-76, 1976).

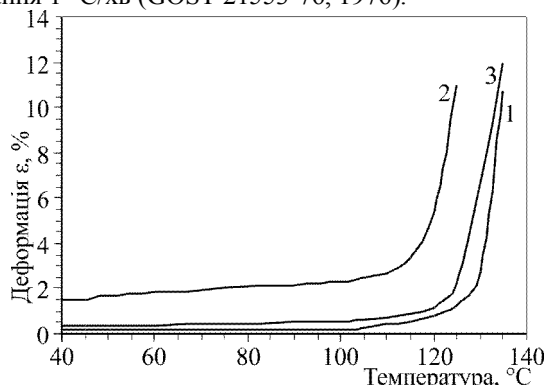


Рис. 5. Термомеханічні криві матеріалів на основі поліетилену: 1 – товарний ПЕНГ; 2 – відходи ПЕНГ; 3 – товарний ПЕНГ + 20 % відходів

З отриманих термомеханічних кривих видно, що температура плавлення $T_{пл}$ товарного ПЕНГ становить $\sim 128\text{ }^\circ\text{C}$ (крива 1) і є вищою від його відходів ($T_{пл} \sim 117\text{ }^\circ\text{C}$) (крива 2). Очевидно, це пов'язано із зменшенням молекулярної маси відходів ПЕНГ, на відміну від товарного ПЕНГ, і, відповідно, з деякими змінами у кристалічній структурі досліджуваних матеріалів. При цьому у відходах ПЕНГ зростає вміст аморфної фази і зменшується ступінь кристалічності матеріалу загалом.

Для суміші на основі товарного ПЕНГ, який містить 20 % відходів ПЕНГ, $T_{пл} \sim 123\text{ }^\circ\text{C}$ і термомеханічна крива (див. рис. 3) розміщені між двома іншими кривими.

Експлуатаційні показники матеріалів на основі сумішей термопластів істотно відрізняються від товарних однорідних термопластів. Їх можна в широких межах регулювати фізичним станом матеріалу, природою вихідних компонентів, характером розподілення інгре-

дієнтів в об'ємі матеріалу, термічним обробленням або технологічними умовами перероблення, що впливають на процес кристалізації розтопу і утворення різноманітних надмолекулярних структур. З огляду на це, значний інтерес становить дослідження основних фізико-механічних та сорбційних показників сумішей на основі поліетилену. З цією метою для досліджень готували стандартні зразки у вигляді "лопаток" (тип 2) (GOST 11262-80, 1980). Міцнісні характеристики за розриву, водопоглинання, масло- і бензостійкість визначали згідно із стандартними методиками. Отримані результати зведено у табл. 1 і 2.

Табл. 1. Фізико-механічні властивості матеріалів на основі поліетилену

Природа матеріалу	$\epsilon_p, \%$	$\epsilon_{pm}, \%$	$\sigma_{pm}, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\sigma_{tr}, \text{МПа}$
Товарний ПЕНГ	538,9	514,7	17,1	21,7	12,1
Товарний ПЕНГ + 20 % відходів ПЕНГ	325,3	317,9	10,7	21,3	11,8
Товарний ПЕНГ + 50 % відходів ПЕНГ	153,8	144,7	6,0	17,5	11,6
Відходи ПЕНГ	85,3	72,5	5,5	16,6	11,5

Умовні позначення: ϵ_p – відносне видовження, за якого зразок зруйнувався; ϵ_{pm} – відносне видовження, яке витримує зразок при розтязі; σ_{pm} – максимальне напруження при розтязі; σ_p – руйнівне напруження при розтязі; σ_{tr} – напруження при досягненні границі текучості

Табл. 2. Сорбційні показники матеріалів на основі поліетилену

Природа матеріалу	Водопоглинання W, %	Маслостійкість M, %	Бензостійкість B, %
Товарний ПЕНГ	0,04	0,36	0,27
Товарний ПЕНГ + 20 % відходів ПЕНГ	0,14	0,27	0,22
Товарний ПЕНГ + 50 % відходів ПЕНГ	0,28	0,19	0,17
Відходи ПЕНГ	0,38	0,11	0,12

З отриманих результатів бачимо, що збільшення обсягу відходів ПЕНГ у досліджуваних матеріалах призводить до погіршення усіх фізико-механічних показників (див. табл. 1).

Сорбційні показники досліджуваних матеріалів зі збільшенням в них обсягу відходів ПЕНГ зростають, проте бензо- і маслостійкість зменшуються (GOST 21553-76, 1976). Це, очевидно, зумовлене зростанням вмісту аморфної фази у досліджуваних зразках і зменшенням загального ступеня кристалічності матеріалу.

Висновки. Під час дослідження реологічних показників досліджуваних матеріалів встановлено, що текучість відходів ПЕНГ, порівняно з товарним ПЕНГ, є вищою. Це, очевидно, зумовлено більшою кількістю аморфної фази у відходах, порівняно з більш кристалічним товарним ПЕНГ, та перебігом деструктивних явищ полімерного ланцюга. Перебіг окислювальної деструкції у відходах ПЕНГ підтверджують дані ІЧ-спектроскопії. Тому під час перероблення товарного ПЕНГ з його відходами температуру перероблення матеріалу по зонах матеріального циліндра термопластавтомата потрібно знижувати на $15\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ (порівняно із рекомендованими значеннями для перероблення товарного ПЕНГ (Kataeva, Popova, & Sazhina, 1975). Поряд з цим, зменшення молекулярної маси відходів ПЕНГ та перебіг окислювальної деструкції призводить до погіршення фізико-механічних властивостей матеріалу.

Для покращення екологічної ситуації на території Грибовицького сміттєзвалища можна відходи ПЕНГ переробляти із товарним ПЕНГ для отримання виробів "не технологічного" призначення. Щоб не вносити істотні зміни у технологічний процес виготовлення виробів на основі товарного ПЕНГ можна додавати відходи ПЕНГ у частці не більше 20 % мас. Наявність незначного обсягу відходів неістотно вплине на експлуатаційні показники виробів та здатність до перероблення матеріалу, порівняно з товарним ПЕНГ.

Перелік використаних джерел

- GOST 11262-80 (1980). *Plastmassy. Metod ispytaniya na rastjazhenie*, 32 p. [in Russian].
- GOST 11645-73 (1973). *Plastmassy. Metod opredeleniya pokazatelja tekuchesti rasplava termoplastov*, 24 p. [in Russian].
- GOST 21553-76 (1976). *Plastmassy. Metody opredeleniya temperatury plavlenija*, 28 p. [in Russian].
- Kataeva, V. M., Popova, V. A., & Sazhina, B. I. (1975). *Spravochnik po plasticheskim massam. Izd. 2-e, dopoln. i pererab.* Moscow: Khimija, T. 1, 448 p. [in Russian].
- Khromiak, U. V., & Tarnavskiy, A. B. (2016). Vplyv LKP "Zbyranka" na navkolyshnie seredovyshe ta osnovni pryntsyupy stvoren-

- nia novoho polihonu. *Scientific Bulletin of UNFU: collection of scientific and technical labours*, 26(5), 227–232. [in Ukrainian].
- Klinkov, A. S., Beljaev, P. S., & Sokolov, M. V. (2005). *Utilizacija i vtorichnaja pererabotka polimernyh materialov*. Tambow: TGTU. 80 p. [in Russian].
- Pavliuk, U. V. (2010). Lvivske smittiezvalyshche yak ekoloho-ekonomichna zahroza naselenniu mista i prylehlykh terytorii. *Visnyk Chernivetskoho torhovelno-ekonomichnogo instytutu. Ekonomichni nauky*, IV(40), 367–371. [in Ukrainian].
- Suberliak, O. V., & Bashtannyk, P. I. (2007). *Tekhnolohiia pererobleniia polimernykh ta kompozytsiynykh materialiv: pidruchnyk [dlia stud. VNZ]*. Lviv: Rastr-7. 375 p. [in Ukrainian].
- Tarasevich, B. N. (2012). *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij: spravochnye materialy*. Retrieved from: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf. [in Russian].
- Trahediia Hrybovytskoho smittiezvalyshcha. (2016). *Khronolohiia podii*. Retrieved from: <http://portal.lviv.ua/news/2016/05/31/tragediya-gribovitskogo-smittiezvalishha-hronologiya-podiy>. [in Ukrainian].
- Nychyporenko, O. S., Dmytrenko, O. P., Kulish, M. P. et al., (2015). Radiatsiino-stymulovani peretvorennia budovy ta kolyvalnykh spektriv polietyleny. *Yaderna fizyka ta enerhetyka*, (16)4, 367–373. [in Ukrainian].

А. Б. Тарнавский, У. В. Хромьяк

Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ГРИБОВИЧСКОЙ СВАЛКИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Одним из основных методов уменьшения количества полимерных отходов и охраны окружающей среды является вторичная переработка пластмасс. Приведены результаты исследований основных эксплуатационных и технологических показателей товарного полиэтилена низкой плотности и его отходов с территории Грибовичской свалки. При этом установлено, что полиэтиленовые отходы имеют большую текучесть, однако ниже физико-механические и теплотехнические показатели, чем товарный полиэтилен. Это объясняется уменьшением молекулярной массы полимерной цепи в результате протекания окислительной деструкции. Указанные явления также подтверждаются данными ИК-спектроскопии исследуемых образцов. В ИК-спектрах полиэтиленовых отходов обнаружены дополнительные полосы с частотой поглощения в районе 1900 и 1740 см⁻¹, что свидетельствует о наличии аморфных зон. Вместе с этим, уменьшение кристалличности отходов по сравнению с товарным полиэтиленом, приводит к росту всех сорбционных показателей исследуемых материалов, содержащих примеси отходов. Можно рекомендовать перерабатывать отходы полиэтилена низкой плотности Грибовичской свалки с товарным полиэтиленом в количестве до 20 % масс. Однако при переработке полиэтилена с примесями его отходов желательно температуру переработки материала по зонам материального цилиндра литейной машины уменьшать на 15-25 °С по сравнению с рекомендованными значениями при переработке товарного полиэтилена.

Ключевые слова: отходы; полиэтиленовые отходы; товарный полиэтилен низкой плотности; реологические показатели; физико-механические свойства; сорбция; переработка.

А. В. Tarnavskiy, U. V. Khromyak

Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE WASTE FROM THE GRIBOVYTSKY DUMP AND THE POSSIBILITY OF ITS RECYCLING

One of the main methods of reducing the amount of polymer waste and protecting the environment is the secondary processing of plastics. The article presents the results of studies of the main operational and technological indicators of low-density commercial polyethylene and its waste from the territory of the Gribovitsky dump. It was found that polyethylene waste is more fluid, but lower physical, mechanical and thermal characteristics than commercial polyethylene. This is explained by a decrease in the molecular weight of the polymer chain as a result of oxidative degradation. These phenomena are also confirmed by the data of the IR spectroscopy of the studied samples. In IR spectra of polyethylene waste, additional strips with absorption rates in the vicinity of 1900 and 1740 cm⁻¹ were found, indicating the presence of amorphous regions. In addition, the reduction of the crystallinity of waste, compared to the commodity polyethylene, leads to an increase in all sorption rates of investigated materials that contain impurities of waste. It can be recommended to recycle low-density polyethylene waste from the Gribovitsky dump with commercial polyethylene in an amount of up to 20 % by weight. However, in the processing of polyethylene with impurities of its waste, it is desirable to reduce the temperature of material processing in the zones of the material cylinder of the casting machine by 15-25 °C in comparison with the recommended values for the processing of commodity polyethylene.

Keywords: waste; polyethylene waste; low density commercial polyethylene; rheological indexes; physical and mechanical properties; sorption, processing.