

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.027

О. И. Карпович, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

А. Н. Калинка, инженер (БГТУ);

А. В. Спиглазов, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);

Е. П. Мелюх, студент (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Исследованы состав и свойства смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей. Установлена возможность переработки отходов в формованные изделия методом прессования с предварительной пластификацией. Определены физико-механические свойства материалов на основе смешанных полимерных отходов. Выработаны рекомендации по режимам переработки отходов, приемлемым по технологическим и технико-экономическим параметрам; по возможным вариантам получаемых изделий.

The structure and properties of polymer mixed waste accumulator batteries are investigated. Possibility of recycling storage waste into molded articles by molding with pre-plasticizing is estimated. Physicomechanical properties of materials of polymer mixed are defined. Recommendations for the regimes of the process and products are given.

Введение. Одним из перспективных экологических проектов, реализуемых в ОАО «Белцветмет», является переработка отработанных автомобильных аккумуляторных батарей. В конце 2009 г. для этой цели было введено в строй современное итальянское оборудование, на котором аккумуляторы разделяются не вручную, а механическим способом на составляющие фракции. На переработку принимают батареи вместе с электролитом, который собирается на всех стадиях производства. В 2010 г. было утилизировано около 5,6 тыс. т аккумуляторных батарей. На данный момент электролит накапливается, а свинец используется для изготовления новых аккумуляторных батарей. При переработке батарей образуются также смешанные полимерные отходы, которые пока не находят применения. Переработка таких отходов в изделия привлекательна по экологическим и экономическим соображениям, но сопряжена с рядом трудностей. В состав отходов входят термопластичные и терморезистивные полимеры, которые могут содержать серную кислоту и свинец, и поэтому представляют опасность для окружающей среды. Технология переработки отходов должна исключать негативное влияние на окружающую среду и на организм человека.

В связи с неоднородностью состава и высокой вязкостью расплава традиционные методы

литья под давлением и экструзии непригодны для их переработки. В числе немногих технологий, пригодных для переработки смешанных полимерных отходов в изделия, – прессование изделий из пластицированной композиции, или пласт-формование [1]. Процесс получения формованных изделий из предварительно пластицированной композиции включает подготовку исходного сырья (мойку, сушку, измельчение и при необходимости классификацию компонентов смеси), дозирование и уплотнение композиции, пластификацию в червячном экструдере, накопление дозы пластицированного материала, формирование из него заготовки, перемещение заготовки в пресс-форму и прессование изделия.

Цель работы – оценить условия переработки смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей и области применения формованных изделий.

Основная часть. Исследовали состав смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей (далее ПОАБ). Для этого из исходной смеси измельченных отходов отбирали навески массой 150 г. Идентифицировали компоненты навесок по плотности, температуре плавления, по поведению при воздействии открытого пламени [2, 3]. Содержание компонентов в смеси определяли путем их взвешивания на лабораторных весах с точностью до 0,1 г.

Определяли рН водных вытяжек ПОАБ и вторичного полипропилена (измельченные корпуса аккумуляторов (далее КАБ)). Навеску массой 2 г помещали в сосуд с дистиллированной водой (объемом 100 мл), выдерживали в течение 2 ч и измеряли рН.

По технологическим соображениям в ПОАБ добавляли КАБ в массовых соотношениях 70 : 30 и 50 : 50. Полученные смеси предварительно просушивали при температуре 80°C не менее 2 ч и пластицировали в шнековом экструдере ЧП32×25. Температуру по зонам задавали исходя из температуры переработки термопластичных компонентов смеси. Дозу пластицированного материала формировали в обогреваемом накопителе.

По времени накопления дозы материала определяли производительность процесса. По производительности и количеству затраченной электроэнергии рассчитывали удельную энергоёмкость процесса пластикации.

Пластицированную заготовку прессовали в охлаждаемой форме с размерами 250×250 мм при усилии 150–300 кН и получали плиты толщиной 4–6 мм. Температуру заготовки и формирующих поверхностей формы контролировали с помощью инфракрасного бесконтактного термометра «ВУМ». Из плит вырезали образцы для определения показателей технологических и физико-механических свойств.

Содержание серы и свинца в исходных образцах ПОАБ и формованных изделий определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения композиций определяли путем сжатия диска между плоскопараллельными плитами, нагретыми выше температуры плавления [1].

Коэффициент температуропроводности определяли по продолжительности достижения температуры (50 ± 0,5)°C в центре образца прямоугольного сечения, нагреваемого между плоскопараллельными плитами (температура плит (100 ± 1)°C). Плотность определяли согласно ГОСТ 15139–69.

Разрушающее напряжение при изгибе определяли по ГОСТ 4648–71, модуль упругости – по ГОСТ 9550–81. Образцы нагружали по трехточечной схеме. Расстояние между опорами 60 мм, скорость нагружения при определении модуля упругости (2 ± 0,5) мм/мин, разрушающего напряжения – (20 ± 2) мм/мин. Записывали диаграммы деформирования образцов. Модуль упругости определяли при деформациях

до 0,5%. Модуль упругости находили как среднее значение не менее трех, разрушающее напряжение – не менее пяти образцов.

Разрушающее напряжение при растяжении и модуль упругости определяли по ГОСТ 11262–80. Для определения разрушающего напряжения испытывали не менее пяти образцов, модуля упругости – не менее трех.

Прочность при срезе определяли в соответствии с ГОСТ 17302–71, ударную вязкость – по ГОСТ 4647–80.

Компоненты исходной смеси измельченных отходов и их массовое содержание указаны в табл. 1. Установлено, что в состав ПОАБ входят компоненты, которые не плавятся в процессе пластикации (до 70 мас. %), т. е. выступают в качестве наполнителя, и смесь термопластичных полимеров (до 30 мас. %).

Таблица 1

Компоненты смеси отходов и их массовое содержание

| Компоненты смеси | Массовое содержание, % |
|------------------|------------------------|
| Эбонит | 17,4 |
| Полипропилен | 15,4 |
| Свинец | 8,2 |
| Полиамид | 7,5 |
| Войлок | 5,3 |
| АБС-пластик | 4,2 |
| Полиэтилен | 1,8 |
| Прочие | 39,2 |

Значительное содержание наполнителя приводит к увеличению вязкости расплава, затрудняет процесс формообразования, а также повышает энергозатраты на пластикацию и смешивание компонентов, или, в противном случае, приводит к значительной неоднородности материала в изделии [4]. Поэтому в ПОАБ необходимо дополнительно вводить термопластичный полимер для улучшения условий пластикации и формообразования. С этой целью в исходную смесь добавляли 30 и 50 мас. % вторичного полипропилена, извлекаемого при дроблении корпусов аккумуляторных батарей (КАБ).

Режимы переработки композиций приведены в табл. 2. Поскольку большую часть в смеси термопластичных полимеров составляет полипропилен, то температурные режимы пластикации задавали из диапазона, характерного для его переработки. Производительность процесса пластикации составила в среднем не менее 19 кг/ч. Однако для композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) наблюдали большой разброс по производительности (коэффициент вариации около 20%), что свидетельствует о значительной неоднородности состава и вязких свойств.

Таблица 2

Режимы переработки композиций на основе смешанных термопластичных отходов аккумуляторов методом пласт-формования

| Параметр | | Значение параметра для композиции | |
|-------------------------------------|------|-----------------------------------|----------------------|
| | | ПОАБ + КАБ (50 : 50) | ПОАБ + КАБ (70 : 30) |
| Температура по зонам экструдера, °С | I | 200 | 200 |
| | II | 220 | 220 |
| | III | 240 | 240 |
| Частота вращения шнека, об./мин | | 185 | 185 |
| Температура накопителя, °С | IV-V | 240 | 240 |
| Удельная энергоемкость, кВт·ч/кг | | 0,75/21% | 0,81/21% |
| Производительность, кг/ч | | 20,7/6% | 18,6/19% |
| Температура заготовки, °С | | 220 | 225 |
| Температура пресс-формы, °С | | 20–35 | 20–35 |
| Усилие прессования, кН | | 200 | 300 |
| Время выдержки, мин | | 1,5 | 2,0 |
| Температура изделия после съема, °С | | 55 | 60 |

Примечание. В числителе – среднее значение, в знаменателе – коэффициент вариации.

Кроме того, производительность процесса пластикации данной композиции в среднем на 10% меньше, чем для композиции ПОАБ + КАБ (50 : 50). Суммарная удельная энергоемкость процессов пластикации и формообразования не превышает 1 кВт·ч/кг, что меньше соответствующего параметра для литья под давлением и экструзии. Удельная энергоемкость процесса пластикации смеси ПОАБ + КАБ (50 : 50) в среднем на 0,1 кВт·ч/кг ниже, чем смеси ПОАБ + КАБ (70 : 30). При прессовании композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) требуется усилие прессования в среднем на 100–150 кН выше.

Показатели технологических и физико-механических свойств композиций представлены в табл. 3.

С увеличением температуры коэффициент консистенции снижается. Коэффициент консистенции композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) выше, чем композиции ПОАБ + КАБ (50 : 50). Обе композиции пригодны для переработки по методу пласт-формования. Однако для формообразования изделий из композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) потребуется большее усилие прессования, что и наблюдали в процессе эксперимента.

Модули упругости, разрушающие напряжения при растяжении и изгибе композиций, различаются незначительно, т. е. содержание КАБ практически не влияет на механические свойства композиций. Разброс показателей небольшой (коэффициент вариации не превышает 10%), что говорит об относительной однородности композиций после пластикации.

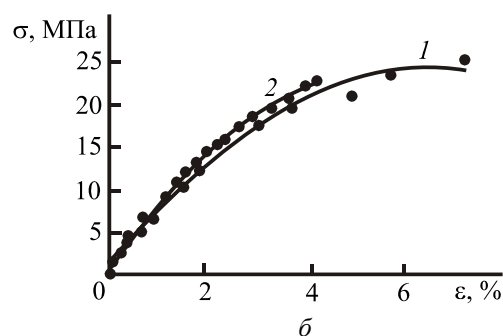
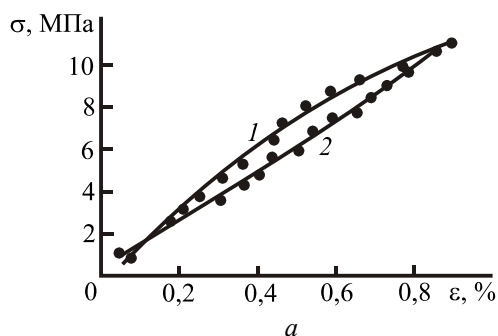
Показатели прочности при растяжении и изгибе, ударная вязкость существенно – в 1,5–2 раза – меньше, чем приводимые в нормативных документах на термопластичные компоненты исследуемых композиций. Очевидно, более

низкие значения прочности композиций по сравнению с прочностью ее термопластичных компонентов обусловлены недостаточно прочной связью между этими структурными элементами в материалах, получаемых из смеси компонентов. Этот вывод подтверждается и хрупким характером разрушения образцов, полученных из смешанных отходов, а также высокими значениями прочности при срезе. При растяжении образцы разрушаются без образования шейки. Диаграммы растяжения линейны почти до разрушения (см. рисунок, а).

Таблица 3

Показатели технологических и физико-механических свойств композиций

| Показатель | | ПОАБ + КАБ (50 : 50) | ПОАБ + КАБ (70 : 30) |
|--|-------|----------------------|----------------------|
| Коэффициент консистенции, кПа·с ⁿ | 200°С | 21,5 | 24,6 |
| | 240°С | 20,0 | 20,9 |
| Параметр в законе течения | 200°С | 0,35 | 0,34 |
| | 240°С | 0,56 | 0,29 |
| Коэффициент температуропроводности, мм ² /с | | 0,12 | 0,13 |
| Плотность, г/см ³ | | 1,16 | 1,26 |
| Разрушающее напряжение при изгибе, МПа | | 25,2 | 21,7 |
| Модуль упругости при изгибе, ГПа | | 1,3 | 1,7 |
| Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | | 10,6 | 11,1 |
| Модуль упругости при растяжении, ГПа | | 1,6 | 1,6 |
| Прочность при срезе, МПа | | 20,6 | 17,7 |
| Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² | | 12,3 | 9,8 |



Диаграммы деформирования смесей ПОАБ + КАБ при растяжении (а) и изгибе (б):
1 – (50 : 50); 2 – (70 : 30)

При изгибе разрушение также происходит в зоне растяжения. Типичные диаграммы деформирования при изгибе показаны на рисунке, б.

При интенсивном смесительном воздействии и содержании КАБ не менее 30 мас. % термопластичный полимер капсулирует частицы, содержащие оксиды свинца и серную кислоту. Содержание серы и свинца в поверхностном слое образцов, полученных из ПОАБ, определенное методом СЭМ, находится в пределах 1 мас. %.

С учетом данных табл. 3 и поведения материалов из смешанных полимерных отходов при испытаниях, а также получаемого цвета заготовок после пластикации (серый) определены области возможного применения изделий из них. Это изделия темного цвета, преимущественно плоские, к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования; изделия, эксплуатирующиеся при ограниченном воздействии климатических и атмосферных факторов, в частности в производственных, складских или подсобных помещениях, под землей; а также изделия неотчетливого назначения, эксплуатируемые в открытой среде, например для обустройства территорий. Примеры таких изделий: плитка тротуарная для полов производственных помещений и садовых дорожек, поддоны, формы для производства тротуарной плитки из бетона, горшочки для рассады, некрупные элементы благоустройства территорий, тара и др.

Заключение. 1. Смешанные полимерные отходы аккумуляторных батарей (ПОАБ) содержат высокую долю неплавких компонентов – около 70 мас. %. Условия пластикации и формообразования улучшаются, если в них дополнительно ввести отходы корпусов аккумуляторных батарей (КАБ) в количестве не менее 30 мас. %. По критериям производительности и удельной энергоемкости предпочтительно ис-

пользование композиций с содержанием КАБ 50 мас. %.

2. Изучены и экспериментально выработаны рекомендации по режимам переработки отходов, приемлемым по технологическим и технико-экономическим параметрам.

3. При интенсивном смесительном воздействии в экструдере смеси с КАБ не менее 30 мас. % термопластичный полимер капсулирует частицы, содержащие оксиды свинца и серную кислоту, что почти исключает их вредное воздействие на окружающую среду.

4. На основании результатов механических испытаний можно сделать вывод, что исследованные композиции пригодны для изготовления изделий, не воспринимающих повышенные нагрузки и эксплуатирующиеся при ограниченном воздействии климатических и атмосферных факторов.

Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.
2. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов: монография / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 290 с.
3. Штарке, Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке. – Л.: Химия, 1987. – 176 с.
4. Ставров, В. П. Формование изделий из некондиционных отходов термопластов / В. П. Ставров, А. Н. Калинка, О. И. Карпович // Ресурсы и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 22–25.

Поступила 12.03.2012