

УДК 678.024

Исследование состава полимерсодержащих отходов, полученных при дроблении аккумуляторных батарей

Е. З. ХРОЛ, канд. техн. наук; А. Ф. ПЕТРУШЕНЯ, канд. техн. наук;
О. М. КАСПЕРОВИЧ, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Исследованы состав и структура полимерсодержащих отходов, образующихся при дроблении аккумуляторных батарей. Обнаружено, что основную часть таких отходов составляет полипропилен, из которого потенциально можно получать неответственные изделия технического назначения. Используя отходы для формования новых изделий, можно уменьшить количество отходов, которое утилизируется путем захоронения на полигонах.

Ключевые слова: полимерные отходы, полипропилен, композиция.

В мире ежегодно производятся сотни миллионов тонн пластмасс. Получаемые из этих материалов изделия используются в различных сферах, таких, как строительство, производство упаковки, автомобилестроение, приборостроение и т. д. Изделия из пластмасс имеют различный жизненный цикл и эксплуатируются в течение различных промежутков времени (одни, такие, как одноразовая упаковка, в течение нескольких дней, недель или месяцев, другие — в течение нескольких лет). Тем не менее срок службы любого изделия в какой-то момент заканчивается и его приходится утилизировать.

Проблеме эффективной утилизации изделий, в том числе и тех, которые изготовлены из полимерных материалов, уделяется повышенное внимание. В естественных условиях эти материалы разлагаются в течение очень продолжительного времени. К тому же пластмассы характеризуются низкой плотностью. В связи с этим утилизация их путем захоронения на полигонах является неэффективной, поскольку требует отведения под эти цели больших площадей земель на длительные периоды времени. К тому же использованные пластмассовые изделия потенциально являются ценным вторичным сырьем. Намного эффективнее применять такие использованные изделия для производства новой продукции.

Цель исследования

Одним из типов полимерсодержащих отходов, которые утилизируются довольно неэффективно, являются отходы отработанных аккумуляторных батарей.

Хрол Евгений Зенонович, технолог.

E-mail: hzhenyaz@mail.ru

Петрушеня Александр Федорович, старший преподаватель кафедры "Полимерные композиционные материалы".

E-mail: petraf@belstu.by

Касперович Ольга Михайловна, доцент кафедры "Полимерные композиционные материалы".

E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Статья поступила в редакцию 21 января 2019 г.

© Хрол Е. З., Петрушеня А. Ф., Касперович О. М., 2019

После эксплуатации аккумуляторные батареи часто подвергаются измельчению в целях регенерации электролита и свинца. Однако полимерсодержащие отходы, образующиеся в результате дробления этих изделий, вторично используются крайне неэффективно. Эти отходы содержат остатки свинца и электролита, поэтому перед применением требуют тщательной очистки [1–5].

Проведено исследование возможности использования таких отходов для изготовления новых изделий.

Материалы и методы исследования

Отходы подобного рода в большом количестве образуются на ОАО «Белцветмет». Полимерсодержащие отходы, получаемые в результате дробления аккумуляторных батарей, можно разделить на отходы двух типов, образующиеся в результате дробления:

- корпусов аккумуляторных батарей (КАБ);
- внутренней части аккумуляторных батарей (ПОАБ).

Отходы КАБ (рис. 1) визуально представляют собой преимущественно цветные куски пластика, характеризующиеся значительной неоднородностью по форме и размерам (от 2 до 17 см). Они в незначительном количестве содержат полимерную пленку, полимерные жгуты и нити, резину, древесину, полимерные этикетки, стеклянный войлок.



Рис. 1. Общий вид отходов КАБ

Отходы ПАОБ (рис. 2) визуально представляют собой преимущественно отрезки темно-серой пленки, характеризующиеся значительной неоднородностью по размерам (длина от 2 мм до 30 см, ширина от 2 мм до 4 см). В таких отходах встречаются достаточно крупные (до 3 см) куски эбонита, куски пластика, полимерная пленка, полимерные жгуты и нити, полимерные этикетки, свинец, стеклянный войлок, резина.

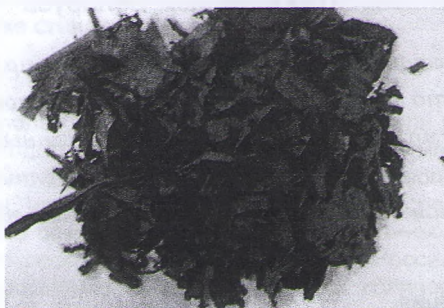


Рис. 2. Общий вид отходов ПАОБ

Для исследования состава и структуры исходных отходов КАБ и ПАОБ навески отходов (не менее 5 кг), содержащиеся в одном мешке, выбранном случайным образом, разделялись на отдельные компоненты. Компоненты идентифицировали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США) по плотности, температуре плавления, по поведению при воздействии открытого пламени. Температуру плавления для термопластичных компонентов определяли по методу дифференциальной сканирующей каллометрии (ДСК) на термоаналитической системе TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария), а также с помощью прибора для определения показателя текучести расплава ИИРТ. Содержание компонентов в навесках отходов определяли путем их взвешивания на лабораторных весах с точностью до 0,1 г.

Плотность отходов КАБ и ПАОБ определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139. В качестве рабочей жидкости использовали спирт этиловый.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведения исследований было выявлено, что в составе отходов КАБ содержится 8 различных компонентов, находящихся в разном состоянии. Массовое содержание компонентов в составе отходов КАБ приведено в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что большую часть КАБ (более 90 %) составляет полипропилен (ПП). Всего в составе КАБ содержится более 97 % плавких (термопластичных) компонентов и 3 % неплавких компонентов. Таких материалов, как резина, древесина, стекловолокно, ПЭВД, ПВХ, в отходах этого типа содержится менее 1 %.

Материал компонентов отходов ПАОБ определяли точно также, как и для отходов КАБ. Массовое содержание компонентов в составе отходов ПАОБ приведено в табл. 2 [6, 7].

Таблица 1

Массовое содержание компонентов в составе отходов КАБ

Материал	Массовое содержание, %
ПП	91,8
АБС	5,8
Сшитый ПЭВД	1,7
Резина	0,5
Древесина	0,2
Стекловолокно	0,02
ПЭВД	0,02
ПВХ	0,01

Таблица 2

Массовое содержание компонентов в составе отходов ПАОБ

Материал	Массовое содержание, %
Сшитый ПЭВД	78,3
Эбонит	9,9
ПВХ	6,4
АБС	3,1
ПП	1,0
Неорганические соли, оксиды, свинец	0,7
Стекловолокно	0,4
ПЭВД	0,1
Резина	0,1

Из данных табл. 2 видно, что в составе отходов ПАОБ больше всего (около 80 %) содержится сшитого ПЭВД, который при переработке не плавится. Всего в составе ПАОБ содержится около 90 % неплавких компонентов и около 10 % плавких (термопластичных) компонентов. Это свидетельствует о том, что данные отходы можно использовать только в качестве наполнителя. Таких материалов, как резина, стекловолокно, ПЭВД, в отходах этого типа содержится менее 1 %.

Также в составе КАБ и ПАОБ содержится свинец, количество которого определяли методом энергодисперсионного анализа (EDX) при помощи сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi) с приставкой EDX на образцах золы композиционного материала на основе КАБ и ПАОБ. Зольность полученных образцов определяли по ГОСТ 15973. Полноту сгорания контролировали по отсутствию полос поглощения в области $3600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах образцов золы, запрессованных в КВг.

В результате исследований было выявлено, что зольность образцов КАБ составляет $(1,0 \pm 0,2)$ %. Для композиций на основе КАБ, наполненных ПАОБ, значение этого показателя возрастает до $(8,2 \pm 0,5)$ %. Методом EDX-анализа с учетом зольности для образцов КАБ установлено, что содержание свинца в них составляет 0,01 %. Содержание свинца в образцах композиций на основе КАБ, наполненных ПАОБ, составляет 0,19 %. Таким образом, содержание свинца в полимерных композициях на основе отходов аккумуляторных батарей после соответствующей их очистки не превышает 0,2 %.

В ходе исследований определено, что на базе полимерсодержащих отходов, образующихся при измельчении аккумуляторных батарей, можно получать композиционные материалы. В таких материалах в качестве полимерной матрицы целесообразно исполь-

зывать КАБ, а в качестве наполнителя – ПОАБ. Получаемые из этих компонентов композиции могут применяться для изготовления неотвественных изделий технического назначения, к которым не предъявляется особо жестких требований.

На базе указанных компонентов методом литья под давлением на термопластавтомате Kuasy 60/20 были получены опытные образцы из материала КАБ, содержащего в качестве наполнителя ПОАБ в количестве до 20 масс. %. Учитывая, что в результате измельчения аккумуляторных батарей образуется примерно в 4 раза больше отходов КАБ по сравнению с количеством отходов ПОАБ, можно сделать вывод, что получая композиции, содержащие 20 масс. % отходов ПОАБ, можно полностью использовать по целевому назначению все полимерсодержащие отходы, образующиеся при измельчении аккумуляторных батарей. В этом случае удается организовывать безотходное производство. Образующиеся отходы не требуются утилизировать путем захоронения на полигонах (как это происходило до недавнего времени), а следовательно, снижается воздействие предприятия на окружающую среду. Также выявлено, что подобные композиции по механическим характеристикам практически не отличаются от вторичного ПП, входящего в состав КАБ [8]. Таким образом, из композиций, содержащих в качестве наполнителя до 20 масс. % ПОАБ, вполне можно получать неотвественные изделия технического назначения.

В ходе исследований определен класс опасности полученных композиционных материалов. По стандартной методике определено, что материалы соответствуют IV классу опасности. Это означает, что такие композиты можно без ограничений использовать для производства изделий технического назначения. Содержащееся в композиции остаточное количество свинца инкапсулируется внутри полимерного материала. При использовании полимерного изделия этот компонент практически не выпотевает на поверхность изделия, а следовательно, не оказывает негативного влияния ни на окружающую среду, ни на здоровье человека, который контактирует с изделием. Отсутствие миграции остаточного свинца на поверхность образцов подтверждено проведением эксперимента по экс-

трагированию тяжелого металла из композита органическими растворителями (спирт, ацетон).

Выводы

Изучен состав полимерсодержащих отходов, образующихся при измельчении аккумуляторных батарей. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что на базе этих отходов можно получать композиционные материалы, которые обладают достаточно высокими эксплуатационными характеристиками и могут применяться для производства неотвественных изделий технического назначения.

Методом литья под давлением из указанных композиций получены опытные образцы. Изготовленные образцы по эксплуатационным характеристикам почти не отличаются от образцов, полученных из вторичного ПП, входящего в состав КАБ.

Полученные результаты могут использоваться при разработке новых изделий, которые будут изготавливаться из полимерсодержащих отходов, образующихся при измельчении аккумуляторных батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. С. 233.
2. Волкович А. И., Моргунова И. В. Переработка аккумуляторных батарей: опыт Беларуси // Экология на предприятии. 2014. № 9 (39). С. 76—88.
3. Исаков А. М., Денисов А. В. Линия для утилизации изделий типа кислотного аккумулятора. Патент РФ № 2276622. Опубликовано: 20.05.2006.
4. Бутовский М. Э. Утилизация отработанных аккумуляторных батарей // Журнал автомобильных инженеров. 2010. № 4 (63). С. 54—55.
5. Штойк С. Г. Утилизация отработавших аккумуляторных батарей: практика работы // Экология и промышленность России. 2008. № 4. С. 18—22.
6. Карпович О. И., Калинка А. Н., Спиглазов А. В., Мелюх Е. П. Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий // Труды БГТУ. 2012. Т. 151. № 4. С. 3—6.
7. Карпович О. И., Ревяко М. М., Хроп Е. З., Дубина А. В. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «БЕЛЦВЕТМЕТ» // Труды БГТУ. 2015. Т. 177. № 4. С. 74—77.
8. Карпович О. И., Наркевич А. Л., Хроп Е. З., Петрушеня А. Ф., Поженко Я. И. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «БЕЛЦВЕТМЕТ» // Труды БГТУ. 2015. Т. 177. № 4. С. 78—82.

Investigation of compositions of polymer waste received grinding of batteries

E. Z. KHROL, A. F. PETRUSHENYA, O. M. KASPEROVICH
Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

Composition and structure of polymer wastes produced by grinding of batteries are investigated in the article. It is discovered that main part of wastes is composed from polypropylene. It can potentially be used to produce unresponsive technical parts. Using wastes for the aims of molding of new parts it is possible to diminish the amount of wastes that is landfilled.

Keywords: polymer wastes, polypropylene, composition.

Bibliography — 8 references.

Received January 21, 2019