

## Возможности химического компактирования отходов пенополистирола при литье по растворяемым моделям

*Компактирование с целью утилизации пенополистирола может быть осуществлено с использованием механического и термического способов уплотнения, а также химического растворения. В проведённых исследованиях учёными ФТИМС НАН Украины показано, что именно химический метод компактирования является наиболее эффективным как с технологической (возможность выбора растворителя с высоким ПДК, время растворения, температурный диапазон растворения 15-30 °С), так и экономической точки зрения, и, по сравнению с другими методами утилизации, даёт возможность повышения коэффициента компактирования.*

**Ключевые слова:** отходы пенополистирола, литейное производство, переработка, коэффициент компактирования, растворители

**П**олимер пенополистирол (ППС) нашёл широкое применение в литейном производстве со второй половины XX века при получении отливок способом литья по разовым моделям как газифицируемым (ЛГМ), так и удаляемым методами выжигания либо растворения. Очевидно, что при использовании ППС для изготовления моделей, происходит накопление отходов разных типов пенополистирола, которые подлежат утилизации. А так как плотность ППС примерно в 50 раз ниже плотности исходного полимера (0,015-0,035 г/см<sup>3</sup> в сравнение с 1,05 г/см<sup>3</sup>), то накопление отходов этого, широко используемого в различных отраслях, материала представляет серьёзную экологическую проблему, которую пытаются разрешить крупнейшие научные центры мира [1-3].

Так как ППС не подлежит естественному биологическому распаду, то эффективным способом утилизации может быть компактирование, осуществляемое с использованием механического, термического способов уплотнения и химического растворения. Как следует из многочисленных научно-патентных источников, за последние годы именно химический метод компактирования приобрёл популярность в связи с сокращением при его применении экономических, энергетических затрат, газообразных выбросов и, главное, возможности повышения по сравнению с другими методами утилизации ППС т. н. коэффициента компактирования  $K$ , отражающего разность между 100 % и соотношением конечного и исходного объёмов продукта утилизации (в %). Эта величина даёт аналитическое представление об эффективности утилизации различными методами воздействия

$$K = 100\% - PRR,$$

где PRR – коэффициент уменьшения объёма полистирола (в англоязычной литературе – Polystyrene Reduction Ratio), %.

Значение PRR можно рассчитать по формуле:

$$PRR = V_k / V_n,$$

где  $V_k$  – конечный объём, м<sup>3</sup>;  $V_n$  – первоначальный объём полистирола, м<sup>3</sup>.

Так, по данным источников [3, 4] эффективность механического уплотнения (компактирования) достигает 50 %, термокомпактирования – 95 % и химического компактирования при растворении –  $K = 98,5$  %. Авторы исследовали растворимость ППС в бензоле, толуоле, ксилоле, тетрагидрофуране, хлороформе, 2-бутаноле, терпинене, ментоле, эвкалиптоле и других реагентах. В ходе исследований наиболее перспективным был признан ацетон, обладающий низкой токсичностью по отношению к человеку и высокой скоростью растворения.

Учитывая возрастающую с каждым годом актуальность поиска оптимальных путей решения задачи утилизации отходов ППС, во ФТИМС НАНУ проводится систематическое изучение технологических возможностей утилизации и эффективного рецайклинга отходов ППС различными методами термического и химического компактирования. За последние годы найдены возможности дальнейшего использования продуктов переработки в литейном производстве, при получении строительных, лакокрасочных материалов и в других отраслях. Научные и практические аспекты этих разработок отражены в многочисленных публикациях специализированных изданий [4-7].

Так, возможностям термокомпактирования отходов пенополистирола с целью их последующего использования в качестве связующего материала в промышленности были посвящены разработки авторов [7]. В результате исследований экспериментально определена степень измельчения отходов для ускорения процесса, температура термокомпактирования и обоснован выбор продолжительности термокомпактирования в целях обеспечения оптимальной усадки в зависимости от температуры и дисперсности отходов. В результате проведённого комплекса работ был сделан вывод о возможностях уменьшения исходных объёмов ППС в процессе термической усадки на 90-95 %.

Важно отметить, что результаты экспериментов по термоусадочным процессам ППС послужили также основой для создания способа литья по

термокомпактируемым моделям, на который подана заявка на патентование. В общей схеме реализации способа предусмотрено, что при уменьшении размеров в процессе нагрева модели из ППС (или детали таких моделей) практически без изменения массы отходят от стенки формы и остаются свободно лежать в полости формы, откуда их извлекают механически перед заливкой металла. Так, фиксирование в материале модели легковесного проволочного каркаса с выводом его концов для удобного захвата, обеспечивает удаление термоусаживаемой модели из формы. Значительная величина температурного интервала усадки ППС даёт возможность нагревания моделей с различной скоростью и контролем температуры без высокой точности, что несложно реализовать в условиях литейного цеха в сочетании с сушкой или начальной стадией прокалки форм [8].

В исследованиях, проведённых в отделе ФХПФ ФТИМС НАНУ большой объём работ был также посвящён вопросам химического компактирования ППС, используя способность полимера деструктурировать во многих растворителях, например, в этиловом эфире, этиловом и метиловом спиртах, ацетоне, скипидаре и других [9-12]. Учитывая достаточно высокую экологичность и экономическую целесообразность использования живичного скипидара с целью утилизации и рецайклинга, авторы разработали методику приготовления растворов пенополистирола в живичном скипидаре [9-11], достигнув многократного (до 95 %) уменьшения исходного объёма ППС в концентрированном растворе. На основе лабораторного опробования авторами предложена технология получения связующего из отходов пенополистирола в живичном скипидаре различных концентраций (до 0 %) для приготовления формовочных и стержневых смесей, противопопригарных покрытий для литейных форм. Технологически оптимальным посчитали раствор с вязкостью 28-32 %. Применение растворов более низкой концентрации (18-25 %) увеличивало длительность процесса тепловой обработки, а растворы с концентрацией более 40-42 % имели повышенную вязкость, что затрудняло качественное приготовление смесей. Прочность на разрыв такой смеси после сушки при температуре не более 180-200 °С и продолжительности в течение 60 мин достигала 1,8-1,9 МПа.

Однако в настоящее время живичный скипидар в основных объёмах экспортируется из Белоруссии, а его стоимость составляет более 100 грн/л. Возрастная экономической составляющей в технологическом процессе растворения объясняет необходимость поиска эффективного заменителя живичного скипидара, имеющего также высокий показатель ПДК.

Исходя из вышесказанного, авторы данной работы продолжили исследования, позволяющие выяснить возможности утилизации отходов литейных моделей из ППС растворением с последующим использованием продуктов растворения. Так, в качестве растворителя отходов, полученных при изготовлении разовых пенополистироловых моделей, были опробованы более экономичные и технологичные растворители № 646 (ТУ У 24.3-00904996-004-2004) и скипидар технический (ТУ 13-0279856-74-87) (табл.1).

Физическая гипотеза процесса растворения, согласно научной литературе [9, 12-16] предполагает, что кинетика процесса связана с двумя механизмами перемещения молекул растворителя в полимере. Один из них – медленно протекающая диффузия, другой – относительно быстрое капиллярное течение. Поэтому взаимодействие полимера и растворителя характеризуется, в основном, односторонним проникновением растворителя в ячейки и каналы полимера. При этом наблюдаемая скорость растворения полимеров относительно мала по той причине, что коэффициенты диффузии при макромолекулярном строении значительно ниже, чем низкомолекулярных веществ. С этой точки зрения решающее значение для скорости растворения полимеров имеет предыстория внешнего воздействия – термического, динамического, химического, влияющая на структурные особенности материала, такие как плотность, размер гранул, количество и протяженность открытых и закрытых пор-каналов (табл. 2, рис. 1-5).

Для расчёта удельной плотности образцов, начального и промежуточного объёмов ППС, массы, концентрации и вязкости растворов использовали методики, описанные в работах [7-10]. Эмпирические данные, отражающие кинетику процесса растворения образцов блочного пенополистирола ПСБ-15 и ПСБ-25 с разной плотностью и размерами гранул (см. табл. 2, рис. 3, 4) в растворителе № 646 в зависимости от концентрационного насыщения, изображены на диаграмме (рис. 6). Следует заметить,

Таблица 1

#### Сравнительная характеристика растворителей

Наименование и химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура, °С		ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Летучесть по этиловому эфиру, %	Стоимость (по данным 02.2015 г), грн/л от
			вспышки	кипения			
Скипидар живичный C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0,85-0,86	34	160	300	–	131 (Химекспрес)
№646 (основа толуол)	–	0,87	6	59	150	8-15	36,20 (Химекспрес)
Скипидар технический	–	–	–	–	–	–	52 (ТОВ «УкрГосснаб»)

что представленные значения времени и скорости растворения являются средним арифметическим из измерений для обоих типов образцов, так как незначительное различие в плотности и величине гранул ПСБ-15 и ПСБ-25 не повлияло на контролируемые величины. Анализируя ход кинетических кривых, можно констатировать, что на начальном этапе процесс растворения этого типа ППС происходит довольно быстро, за считанные секунды, а с увеличением концентрации раствора, к примеру, до 30 %, длительность процесса растворения почти в 3 раза дольше начального периода. Скорость растворения с увеличением концентрации раствора соответственно уменьшается (рис. 7). Исследования проводили как при комнатной, так и при повышенной до 30 °С

температуре, что незначительно ускорило процесс растворения. Таким образом, экспериментально наблюдаемая особенность растворения блочного ППС состоит в том, что в начальной стадии растворения жидкость за короткий период активно проникает в открытые поры-каналы и наблюдается некоторая степень разряжения в гранулах ППС, вызванная уменьшением их объема, и постепенно увеличивающаяся до полного распада на отдельные ячейки. Происходит, в некоторой степени, принудительное проникновение (всасывание) растворителя в межгранульное пространство и в объем гранул до полной их деструкции. То есть, диффундированный таким образом растворитель интенсивно разрушает стирольные стенки ячеек, и на последнем этапе растворения происходит

Таблица 2

### Характеристики разных типов пенополистирола

Характеристики	Вид пенополистирола, марка					
	блочный		экструдированный			
	ПСБ-15	ПСБ-25	Carbon eco	Carbon solid 500	4000 CS	Carbon solid 700
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	до 15	15-25	26-32	не менее 36	35	не менее 50
Средний размер гранул, мм	3,0-3,5	2,0-2,5	-	-	-	-
Количество гранул на единицу площади поверхности, см <sup>2</sup>	10,5	22	-	-	-	-
Прочность на сжатие при 10 % линейной деформации, МПа	0,05	0,10	0,25	0,16	0,50	0,70

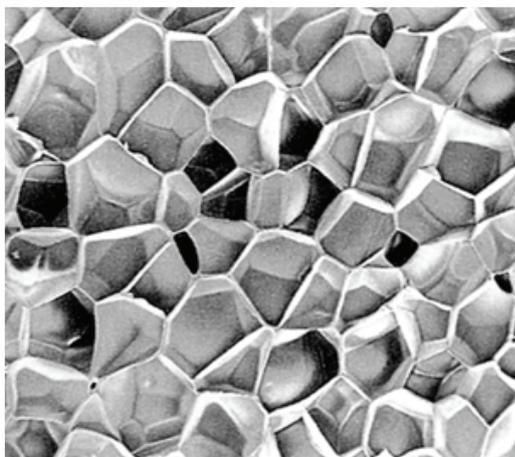


Рис. 1. Структура экструдированного пенополистирола марки Carbon eco, x25

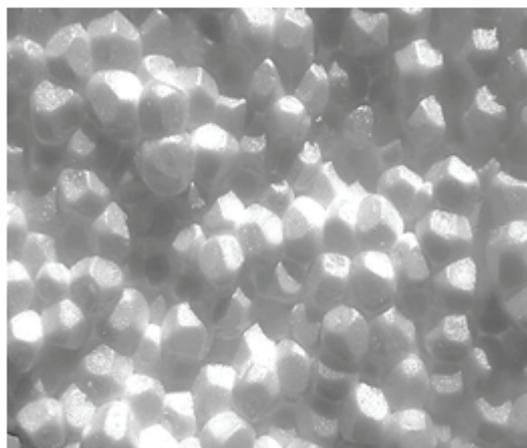


Рис. 3. Гранулы пенополистирола марки ПСБ -15 (размер гранул ≈ 3,0-3,5 мм), x2

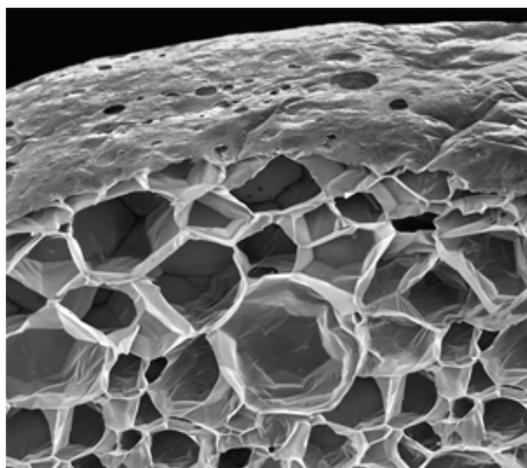


Рис. 2. Структура блочного пенополистирола марки ПСБ, x25

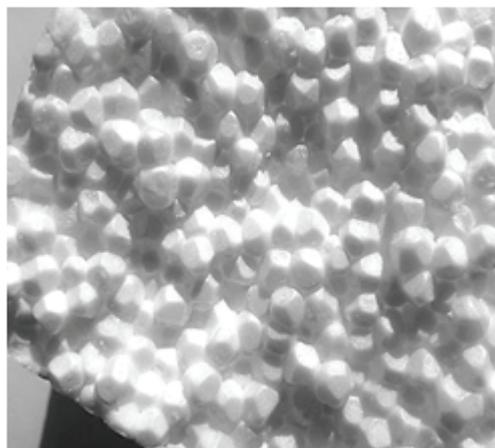


Рис. 4. Гранулы пенополистирола марки ПСБ-25 (размер гранул ≈ 2,0-2,5 мм), x2

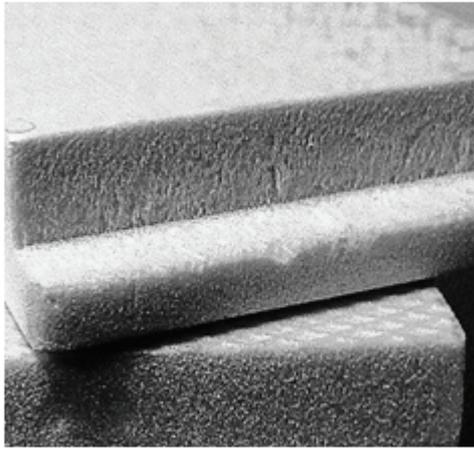


Рис. 5. Образцы экструдированного пенополистирола, x2



Рис. 6. Зависимость времени растворения пенополистирола от его концентрации в растворителе № 646



Рис. 7. Зависимость скорости растворения пенополистирола от его концентрации в растворителе № 646

«супербыстрый» распад пенополистирола, подобно тому, что наблюдали авторы [11].

Растворение отходов пенополистирола в скипидаре техническом протекает гораздо медленнее, это видно по сравнительным графикам времени и скорости растворения (рис. 8, 9). Если сравнивать растворение пенополистирола в растворителе № 646 и скипидаре техническом при концентрации его в растворителе равной 3 % на начальной стадии, скорость процесса в последнем растворителе почти в 7 раз больше. Также были проведены опыты с образцами ППС, вырезанными из предварительно термокомпактированной пенополистирольной модели (сушильный шкаф СНОЛ 67/350, выдержка 5 мин при темпе-

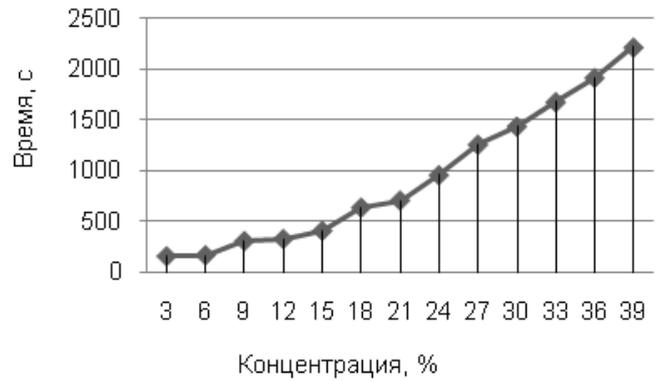


Рис. 8. Зависимость времени растворения пенополистирола от его концентрации в растворителе – скипидаре техническом

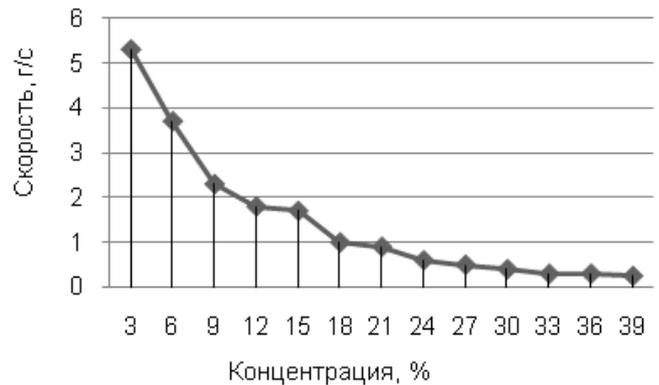


Рис. 9. Зависимость скорости растворения пенополистирола от его концентрации в растворителе – скипидаре техническом

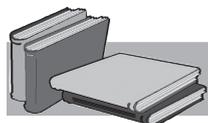
ратуре 140 °С) с дальнейшим растворением остатка в обоих типах растворителей. Опыт показал, что растворение термокомпактированных образцов длилось несколько часов, что объясняется значительным повышением плотности материала с частичной его пластификацией.

Анализ результатов, представленных на диаграммах (время растворения, скорость растворения) для опробованных растворителей показывает, что при концентрации пенополистирола в растворителе больше 30 % происходит насыщение раствора, повышение его вязкости, что существенно замедляет процесс растворения. В аналогичном опыте для скипидара технического, по сравнению с растворителем 646, процесс растворения изначально протекает с меньшей скоростью, но при исследованной концентрации (до 40 %, по массе) не наступает пересыщения раствора и можно продолжить процесс растворения, увеличивая эффективность компактирования исходного объема ППС до  $K = 95 - 97$  %. Следует заметить, что возможность увеличения концентрации и вязкости раствора в этом случае может быть более эффективно использована для формовочной суспензии либо лакокрасочных материалов.

Таким образом, опираясь на ранее достигнутые результаты по эффективному рециклингу отходов ППС [3, 8-12], следует ожидать, что полученные твердотопливные (в зависимости от времени выдержки) продукты растворения отходов в предложенных растворителях, а именно, суспензии различной

вязкости, близкие к пластифицированному состоянию, могут быть преобразованы в переработанные материалы с хорошей экономической эффективностью, например, в виде сырья для строительных материалов, пластмассовых изделий, антикоррозионных, грунтовочных и декоративных покрытий. Однако полученные результаты по химическому компактированию

для ППС типа ПСБ-15, ПСБ-25, с небольшой плотностью, требуют дополнительного лабораторного опробования с целью экономически обоснованного использования полученных продуктов утилизации, а также распространения опыта уплотнения путём растворения для экструдированного типа ППС высокой плотности.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Шуляк В. С. Литье по газифицируемым моделям / Шуляк В. С. – СПб.: НПО «Профессионал», 2007. – 408 с.
2. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/styrene.html>
3. <http://www.gnest.org>
4. *Abrahams Mwashia, Althea Armstrong-Richardson, William Wilson.* Management of Polystyrene Wastes Using a Supercritical Solvent-Propanone. The Journal of the Association of Professional Engineers of Trinidad and Tobago. Vol.41, No. 1, April/May 2013. – P. 23-28.
5. *Клинков А. С.* Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, В. К. Скуратов, М. В. Соколов, В. Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. тех. ун-та, 2010. – 100 экз. – 100 с. ( ISBN 978-5-8265-0903-6)
6. *Одесс В. И.* Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования / В. И. Одесс. – М.: «Экономика», 1988. – 15 с.
7. *Шинский О. И.* Исследование процессов термокомпактирования отходов пенополистирола / О. А. Тихонова, А. А. Стрюченко, В. С. Дорошенко // Твёрдые бытовые отходы. – 2011. – № 4. – С. 48-50.
8. *Дорошенко В. С.* Формовочные процессы с применением термической обработки пенополистирола / В. С. Дорошенко, О. А. Тихонова, В. О. Шинский / *Металл и литьё Украины.* – 2014. – № 10. – С. 23-28
9. Отчёт по НИР № 1.6.5.510. Испытание и определение оптимальных составов связующих на основе отходов вспененного полистирола и разработка технологических схем их получения и применения в литейном производстве. (научн. рук. Шинский О. И.), Киев: ФТИМС НАНУ, 2004. – 65 с.
10. *Ладарева Ю. Ю.* Разработка связующего материала для литейного производства путем переработки отходов пенополистирола / Ю. Ю. Ладарева, А. И. Рыбицкий, О. И. Шинский // *Процессы литья.* 2010. – № 4. – С. 46-51.
11. *Шинский О. И.* Кинетика растворения пенополистироловых моделей при способе литья в оболочковые формы / О. И. Шинский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, А. В. Нейма, Е. В. Михнян // *Процессы литья.* – 2013. – № 9. – С. 14-18.
12. *Дан Л. А.* Свойства защитных покрытий на основе отходов пенополистирола / Л. А. Дан, И. М. Олейник, Л. А. Трофимова, Е. Л. Дан // *Вісник приазовського державного технічного університету.* – Вип. 27. – 2013. – С. 110-115.
13. *Дорошенко В. С.* Утилизация бытовых и производственных техногенных отходов пенополистирола / В. С. Дорошенко, В. О. Шинский, О. А. Тихонова // *Металл и литьё Украины.* – 2014. – № 10. – С. 34-41
14. *Тадмор З.* Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос // *Пер. с англ.* – М.: «Химия», 1984. – 632 с.
15. *Павлов В. А.* Пенополистирол / В. А. Павлов – М.: Там же, 1973. – 240 с.
16. *Папков С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков – М.: Там же, 1971. – 364 с.

### Анотація

*Максюта І. І., Тихонова О. О., Нейма О. В., Михнян О. В., Ладарева Ю. Ю.*

Можливості хімічного компактування відходів пінополістиролу при литті за моделями, що розчиняються

Компактування з метою утилізації пінополістиролу може бути здійснено з використанням механічного, термічного способів ущільнення, а також хімічного розчинення. Як показано в проведених у ФТИМС НАНУ дослідженнях, а саме хімічний метод компактування є найбільш ефективним з точки зору, як технологічної (можливість вибору розчинника з високим ГДК, час розчинення, температурний діапазон розчинення 15-30 °С), так і економічної, і, дає можливість підвищення коефіцієнта компактування в порівнянні з іншими методами утилізації.

### Ключові слова

відходи пінополістиролу, ливарне виробництво, переробка, коефіцієнт компактування, розчинники

## Summary

*Maksiuta I., Tikhonova O., Neima A., Mihnyan E., , Ladareva Yu.*

Possibility of chemical waste compacting expanded polystyrene in the casting for models dissolved

*Compacting the purpose of recycling polystyrene can be carried out using mechanical, thermal sealing methods and chemical dissolution. As shown in conducted in FTIMS NASU research, namely chemical compaction method is the most effective in terms of how the process (choice of solvent with high MPC, dissolution time, dissolution temperature range of 15-30 °C), as well as economic, and enables improve compaction ratio as compared to other methods of disposal.*

## Keywords

*Styrofoam waste, foundry, recycling, compaction factor, solvents*

Поступила 24.02.2015

*Ежемесячный научно-технологический журнал*

**«Металл и литьё Украины»**

*предлагает разместить на своих страницах рекламу:*

***новых технологий; оборудования и изделий; методик и материалов;***

***предлагаемых товаров и услуг;***

***информацию об обучении, выставках, конференциях***

***и другую полезную информацию.***

Телефон редакции журналов

«Металл и литьё Украины» и «Процессы литья»

**(044) 424-04-10**

Информация о журналах на сайте:

**[www.ptima.kiev.ua](http://www.ptima.kiev.ua)**