

**Экологические проблемы переработки отходов фторопластов**

© 2011. С. В. Хитрин, д.х.н., профессор, С. Л. Фукс, к.т.н., с.н.с.,  
С. В. Девятерикова, к.т.н., доцент, В. Ю. Захаров, д.х.н., профессор,  
С. Н. Родников, к.т.н., доцент,  
Вятский государственный университет,  
e-mail: khitrin@vgu.ru

Охарактеризованы пути переработки отходов фторопластов наиболее приемлемые с экологической и экономической точек зрения. Показаны преимущества и недостатки методов измельчения, пиролиза, термодеструкции и агрегации политетрафторэтилена.

The ways of processing fluoroplastic wastes that are the most suitable from the ecological and economic point of view are characterized in the article. Advantages and disadvantages of grinding methods, methods of thermal destruction and aggregation of polytetrafluoroethylene are shown.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, отходы, измельчение, пиролиз, термодеструкция, агрегации, экологические проблемы

**Key words:** politetrafluorethylen, waste, crushing, termal destruction, aggeregations, environmental problems

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) находит применение во многих отраслях практической деятельности человека, что связано с его уникальными свойствами – стойкость к химическому, физическому и биологическому воздействию, высокая температура плавления и отсутствие жидкотекучести. Однако существуют ограничения для более широкого применения ПТФЭ, в том числе большое количество отходов производства, сложных для повторного переработки и являющихся вследствие этого загрязнителями окружающей среды [1].

Причинами этого являются:

- нерастворимость ПТФЭ во всех известных растворителях, что затрудняет нанесение фторсодержащих покрытий;
- отсутствие простых, надёжных и экологически безопасных способов переработки отходов. Утилизация отходов ПТФЭ является сложной задачей, так как связана с невозможностью его сжигания из-за образования высокотоксичных продуктов – карбонилдифторида, перфторизобутилена, фтористого водорода и других, представляющих угрозу для биосферы;
- высокая химическая, термическая, климатическая, физическая и биологическая стойкость ПТФЭ делают отходы практически вечными. Так как ПТФЭ не усваивается ни одним из известных микроорганизмов, то последствия его накопления

приведут в будущем к антропогенной катастрофе. Поэтому большая часть отходов производства фторопластовых изделий складывается в специальных хранилищах на территории предприятий. Наиболее ценные отходы для исключения их загрязнений упаковываются в полиэтиленовые мешки в расчёте на будущие технологии их переработки. Часть из них для переработки и вторичного использования экспортируется за рубеж.

К настоящему времени количество отходов фторполимеров в России составляет не менее 0,1 млн. тонн, что оценивается приблизительно в 100 млн. долларов. Централизовать этот рынок пока не удаётся из-за низкой рентабельности бизнеса и больших затрат на логистику.

Однако проблема может получить развитие, если удастся получить более тонкий продукт (50–100 мкм), который можно добавлять в первичный ПТФЭ (до 25%) при производстве изделий. Поэтому его цена может приближаться к цене первичного продукта.

**Измельчение отходов.** В настоящее время наибольший эффект от переработки отходов фторопластов следует ожидать при их помолу. Однако процесс переработки сдерживается отсутствием оборудования для эффективного экономического помола вторичного фторопласта, позволяющего получить

продукт, способный заменить частично первичный фторопласт в производстве изделий.

*Сверхтонкий помол.* Внедрение сверхтонкого помола ПТФЭ для изготовления вторичных изделий связано с измельчением отходов до размеров от 50 до 200 мкм. Возможность получения такой дисперсности обусловлена специфическими особенностями фторопласта-4: отсутствием перехода в вязко-текучее состояние, высокоэластическими свойствами полимера, сохраняющимися вплоть до криогенных температур.

В настоящее время используются преимущественно два метода [2]:

1) криогенное измельчение отходов в среде жидкого азота или других инертных газов. Для очистки от посторонних примесей и получения сверхчистого продукта иногда после криогенного измельчения фторопласт подвергают дополнительной обработке смесью водных паров серной и соляной кислот, в результате чего получают высококачественный мелкодисперсный порошок белого цвета;

2) механическое измельчение методом ударного действия [3]. Изменения, происходящие с гранулированными порошками Ф-4Д и Ф-4ДМ при измельчении в диспергаторе в среде изопропилового спирта и при сухом измельчении в роторно-вихревой мельнице, полученные Красновым А. А., иллюстрируются рисунком 1. Исходный порошок представляет собой агломераты, имеющие размеры около 500–700 мкм (рис. 1А), а после измельчения частицы становятся волокнистыми (рис. 1В и 1С).

*Радиационное измельчение.* Способ измельчения ПТФЭ до 100–300 мкм связан с его низкой радиационной стойкостью. Этот способ можно использовать как предварительную стадию измельчения. Иногда облучение отходов сочетают с их нагревом. Разработан также

радиационно-химический способ получения теломерных растворов ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода [4].

*Прочие способы.* Существует способ измельчения отходов фторопласта в результате соударения частиц при транспортировании их встречными струями воздуха, формирование которых происходит в двух разгонных рубках, установленных на одной оси навстречу друг другу.

Другой способ измельчения отходов состоит в интенсивном перемешивании их с поваренной солью, нагретой до 500°C или охлажденной до температуры минус 130°C в зависимости от состава отходов. В процессе перемешивания отходы, контактируя с кристаллами соли и нагреваясь, истираются до мелких фракций либо, охлаждаясь, приобретают хрупкость и тоже разрушаются кристалликами соли на мелкие фракции.

*Пиролитические способы.* Пиролизом промышленных отходов получен ПТФЭ ультрадисперсный низкомолекулярный, который нашёл применение в качестве ресурсосберегающей добавки к моторным маслам [5]. В отличие от высокодисперсных порошков ПТФЭ он обладает наноэффектом, имеет многофракционный состав с минимальным размером частиц примерно 1 мкм. Частицы сферические и легко распадаются на нанопленки при механическом воздействии. Этот продукт используют как «сухую смазку», антифрикционную и противоизносную добавки к маслам для бензиновых и дизельных двигателей, для подшипников, трансмиссий и др.

Известен процесс пиролитического разложения отходов ПТФЭ в токе сухого азота при температуре 500°C [6]. В результате термодеструкции фторопласта при температуре выше 450°C в данной установке получают до 85%

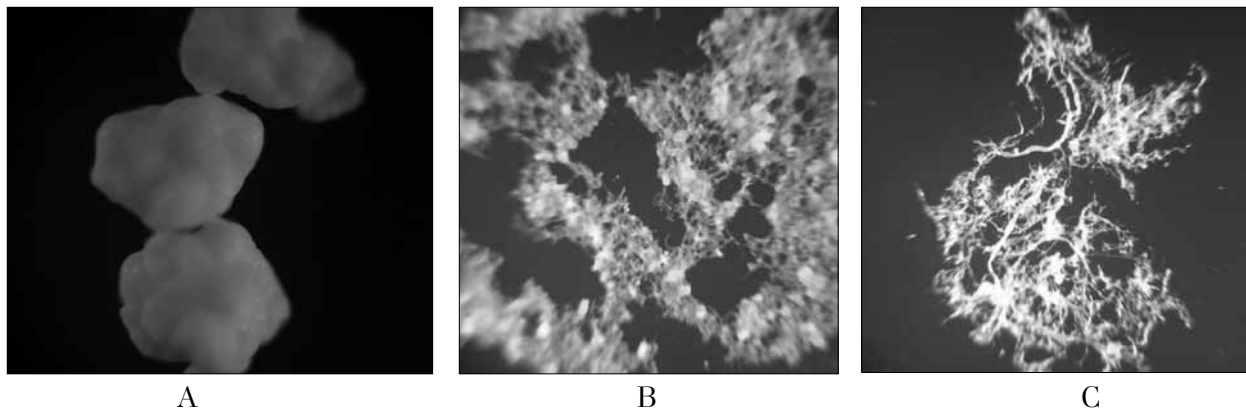


Рис. 1. Фотографии фторопласта Ф-4Д:  
А – порошка, В – после его диспергации в среде изопропилового спирта,  
С – после измельчения в роторно-вихревой ударной мельнице

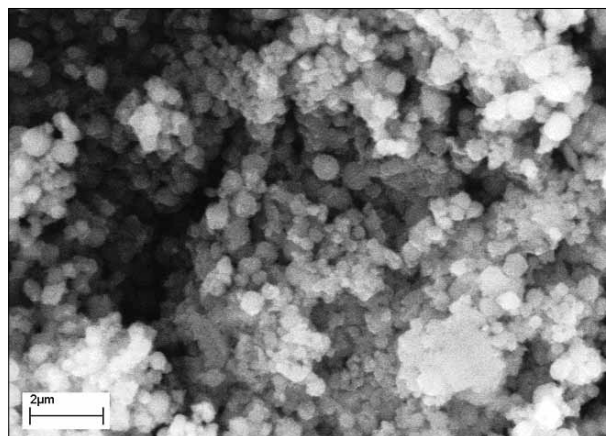
тетрафторэтилена, около 10% гексафторпропилена и других продуктов и около 5% высокодисперсных частиц ПТФЭ. Недостатком является его низкий выход, а также образование трудноразделимых смесей газообразных продуктов (образуются маловостребованные смеси фторолефинов), включая токсичные. На практике такие смеси вынужденно сжигают на дорогостоящих установках с использованием водорода.

*Термодеструкция фторопластов в присутствии водяного пара* [7] при температуре 500–650°C позволяет получить ультрамелкий ПТФЭ (УПТФЭ). Выход конечного продукта зависит от температуры и количества водяного пара. Параллельно образуются газообразные продукты, содержащие тетрафторэтилен ТФЭ (60%), оксиды углерода (до 20%), гексафторпропилен (до 10%), октофторциклобутан (до 10%) и др.

*Термодеструкция с исчерпывающим фторированием* [8, 9] проводится при нагреве до 480–500°C смеси отходов ПТФЭ с переносчиком фтора  $\text{CoF}_3$ . В результате образуются УПТФЭ и низкомолекулярные продукты. Этот порошок состоит из сферических монокристаллических частиц размером примерно 0,5 мкм, сформированных в агрегаты размером до 10 мкм (рис. 2). Выделяющиеся продукты деструкции – перфторпарафины нормального строения можно улавливать и накапливать с помощью поглотителя и использовать в качестве широко востребованных растворителей и смазок.

**Способ агрегации.** Имеются методы не только диспергирования и деструкции отходов ПТФЭ, но и их агрегации с образованием монолита. Они дорогостоящи и сложны. Здесь принципиально новым подходом к решению проблемы восстановления у вторичного ПТФЭ способности перерабатываться в монолитные блочные заготовки является создание метода и технологии его радиационно-привитой регенерации. Метод основан на радиационно-химической сополимеризации тонкодисперсных (размер от 10 до 100 мкм) порошков вторичного ПТФЭ со своим мономером (ТФЭ), другими фторированными или обычными мономерами, а также их смесями, что позволяет снизить на 1-2 порядка требования к значению критического размера частиц исходных порошков вторичного ПТФЭ. Путём облучения расплавов фторопласта Ф-4 получен ПТФЭ с прочно сшитыми цепями [10].

**Проблемы переработки отходов ПТФЭ.** Наиболее рентабельным, технологичным и экологичным способом утилизации является



**Рис. 2.** Изображение частиц УПТФЭ на сканирующем электронном микроскопе

переработка отходов на предприятиях, производящих фторполимеры и обладающих технической базой для утилизации побочных газообразных продуктов.

Из-за широкого ассортимента перерабатываемых одним заводом фторопластов отходы получают различные по наполнению и по окраске. Не всегда эти отходы на производстве сортируются. Поэтому часто из смеси поступающих на вторичную переработку отходов фторопластов можно получить новый продукт с сильно ограниченной сферой применения. Сортировка продукта по маркам и их отдельная переработка требуют различных технологий и соответственно дополнительных затрат.

Свойства вторичного полимера зависят от наличия оборудования. Так, для получения спечённого фторопласта Ф-4 требуются дробилки грубого помола и вальцевый фрикционный измельчитель с регулируемым зазором между валками и изменяющейся фрикцией. При пропускании через неё стружки, кусков спечённой плёнки и крошки предварительно дробленного вторичного фторопласта-4 удаётся получить чешуйки толщиной до 10–50 мкм, пригодные для производства тонкодисперсного порошка на криогенных измельчителях.

Кроме того, существует проблема сохранения отходов в их первоначальном виде без привнесения в них посторонних материалов, мусора, масла и пр.

Большинство отходов, которые поступают в места переработки, требуют дополнительной обработки для очистки от загрязнений – мойки и сушки, что увеличивает стоимость и уменьшает возможности вторичной переработки.

До настоящего времени отсутствуют экологически приемлимые технологии перера-

ботки таких чисто антропогенных отходов, какими являются фторопласты. В странах Евросоюза в ближайшее время планируется запретить захоронение отходов, содержащих фторполимеры. Потребление фторопластов в разных отраслях новой техники растёт ежегодно на 10–20%. В России скопились самые крупные количества отходов фторопластов. Необходимы консолидированные усилия научно-инженерного и экологического сообщества для полной и безопасной переработки этих отходов в новые товарные и сырьевые продукты, в целях предотвращения нарастающего загрязнения окружающей среды.

### Литература

1. Бузник В.М., Вопилов Ю.Е., Дедов С.А., Игнатьева Л.Н., Мурна А.С., Слободюк А.Г. Строение ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных гидротермальным способом из промышленных отходов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010. № 18. С. 33–39.
2. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия: технологии и оборудование. Л.: Химия, 1987. 168 с.
3. Бадиков Ю.В. Техника и технология гидроакустического воздействия в процессах химической технологии. Уфа: Реактив, 2001. 204 с.
4. Алляров С.Р., Никольский В.Г., Дударева Т.В., Шарпатый В.А., Кисперт Л.Д., Диксон Д.А. Отходы: сухое измельчение вторичного политетрафторэтилена // *Сотрудничество для решения проблем отходов: Матер. 4-й Междунар. конф.* Харьков. 2007. С. 117–129.
5. Фукс С.Л., Хитрин С.В., Филатов В.Ю., Чермянина Е.А., Максимова Е.А. Утилизация отходов политетрафторэтилена термодеструкцией // «ПРОТЭК»: Матер. XII Междунар. конф. Москва. 2006. Т. 2. С. 405–412.
6. Блинов И.Б., Дедов С.А., Кузнецов В.Н., Мангутов Р.З., Мурин А.В., Новиков М.Д., Синько А.В., Шабалин Д.А., Шарапов Д.С. Способ переработки отходов политетрафторэтилена. Патент 2387632 Российская Федерация. 2010.
7. Цветников А.К. Установка для переработки политетрафторэтилена. Патент 2035308 РФ. 1995.
8. Филатов В.Ю., Мурин А.В., Казиенков С.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л. Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара или переносчика фтора // *Журнал прикладной химии*. 2011. № 1. С. 147–150.
9. Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиенков С.А., Филатов В.Ю. Исследование возможности рекуперации отходов фторопластов // *Бутлеровские сообщения*. 2007. Т. 11. № 3. С. 61–67.
10. Хатилов С.А., Артамонов Н.А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена // *Российский химический журнал*. 2008. Т. 52. № 3. С. 89–97.