

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

doi: 10.51639/2713-0576_2023_3_2_94

УДК 66.017

ГРНТИ 61.61.91

ВАК 05.17.00

Современные методы переработки отходов полиэтилентерефталата

* Копнина О. В. Мерзликина А. И., Ключникова Н. В.

БГТУ им. В. Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46

email: * kopnina1980mail.ru, merzlikina.anna.632@gmail.com, 4494.55@mail.ru

В последнее время ежегодно увеличиваются объёмы полимерных отходов на производствах различного рода и остро встаёт проблема их утилизации и вторичной переработки. В связи с ростом потребления, особое внимание уделяется отходам полиэтилентерефталата. В работе проведён анализ статистических данных, а также систематизированы уже существующие способы вторичного использования данного полимера до выхода отходов на свободный рынок. Определены основные современные подходы, направленные на популяризацию рециклинга полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, производство, переработка, отходы, вторичный материал.

Теория и методы исследования

Антропогенная деятельность наносит огромный урон экосистеме нашей планеты. Наиболее негативный аспект – образование отходов, среди которых полимеры выделяют в особую группу в связи с уникальностью их свойств. Полимерные изделия уже долгое время позиционируются как конкуренты металлу, стеклу и керамике. Современные пластики отличаются лёгкостью, экономичностью и набором очень ценных служебных свойств, именно поэтому они нашли применение не только в различных отраслях промышленности, но и в быту [1]. Однако вопрос утилизации отходов современных полимерных материалов, которых насчитывается свыше 400 видов, с каждым годом становится всё более серьёзным и актуальным.

Обычный человек каждый день сталкивается с пластиком. Стоит зайти в обычный продуктовый магазин, оглянуться вокруг и большинство из того, что попадет на глаза, будет именно пластик в различном его виде. Чаще всего на упаковке пищевых продуктов или таре с напитками мы можем увидеть обозначение PET (ПЭТ) – полиэтилентерефталат. Данный материал можно назвать лидером в своей отрасли среди других крупнотоннажных полимеров того же назначения. Он объединяет в себе химическую стойкость, инертность, барьерные свойства, а также хорошую перерабатываемость. Сейчас отходы ПЭТ, по причине своей высокой технологичности и универсальности – самые перерабатываемые в мире. На сегодняшний день развитие индустрии ПЭТ и изделий из него на российском рынке возложено на «Ассоциацию производителей и переработчиков ПЭТ (НП АРПЭТ)», помимо этого, в работу данной организации входит решение проблем сбора, сортировки и переработки отходов ПЭТ [2].

В связи с востребованностью полиэтилентерефталата, растёт его производство, а, соответственно, растёт и количество отходов, которые начинают образовываться уже на стадии синтеза вещества. Перерабатывать ПЭТ в изделие могут различными способами: экструзией, литьем под давлением, вакуумным или выдувным формованием из заготовок. Вследствие этого, отходы после данной стадии также имеют разнообразные размеры и формы (от мелких обрезков до огромных кусков или же, например, разной конфигурации литников). На разных производствах объёмы отходов разнятся, например, после вакуумного формования из листового ПЭТ, полученного экструзией, отходов образуется около 10 %, а при изготовлении бутылочных заготовок – 0,6...0,9 % (в зависимости от сырья и применяемых технологий). Размер производимого изделия также влияет на количество отходов – эти величины обратно пропорциональны, то есть чем более мелкого размера изделие мы производим, тем больший объём отходов мы получаем в конце.

Некоторые предприятия имеют возможность утилизировать отходы производства прямо на предприятии, прибегая к, так называемому, рециклу. Отходы при изготовлении ПЭТ-волокон и нитей обычно либо смешивают с исходным полимером, либо перерабатывают отдельно в неотчетственные виды продукции (нетканые материалы или грубое штапельное волокно). Подобную технологию используют также производители ПЭТ-плёнок, преформ и литьевых изделий [3]. Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что в перечисленных областях переработки полиэтилентерефталата выход отходов на свободный рынок практически отсутствует. Небольшая часть из отходов, образуемых на стадии синтеза ПЭТ, также возвращается в процесс, однако остальной объём уходит на производство, например, литьевых изделий или обвязочной ленты. Выходу на вторичный рынок подвержены, по большей части, малотоннажные отходы (пыль ПЭТ – используется для производства клеев-расплавов, олигомеры из куба колонны – для изготовления красок). Однако самый большой процент отходов полиэтилентерефталата составляют пластиковые бутылки из-под напитков и другой продукции. Наиболее ярко это выражено именно в России (более 95 % ПЭТ идет на изготовление ПЭТ-преформ, из которых в последствие выдуваются бутылки). В 2013 году в России было переработано в бутылки около 570 тыс. т полиэтилентерефталата, соответственно, образовалось и такое же количество отходов высокомолекулярного полимера широкого спектра применения. Для примера, только на долю столицы нашей Родины – Москвы, приходится около 100 тыс. т отходов ПЭТ. Помимо вторичной переработки полимерных отходов, существует такой способ утилизации как сжигание. Теплотворная способность двух тонн отходов пластиковой упаковки эквивалентна теплотворной способности одной тонны нефти (теплотворная способность нефти = 46600 кДж/кг, а ПЭТ = 22700 кДж/кг). За рубежом практикуют создание небольших ТЭЦ по сжиганию твёрдых бытовых отходов, половину которых составляет полимерная упаковка. На сегодняшний день выделяют несколько основных направлений переработки вторичного полиэтилентерефталата. Их можно классифицировать следующим образом (табл. 1).

Таблица 1

Классификация основных способов переработки ПЭТ

Способ переработки	Степень загрязнения	Доля переработки, %
Механический	Низкая	70-75
Химический	Средняя, иногда сильная	5
Термический	Сильная	20-25

Рассмотрим более подробно каждый из способов.

1. Химический рециклинг представляет собой химическую переработку полимерных материалов, в процессе полимерные макромолекулы распадаются на мономерные или олигомерные звенья, то есть происходит деполимеризация. Для полиэтилентерефталата данный процесс можно реализовывать разными методами, однако в итоге мы все равно

получим продукты для реполимеризации до первичного ПЭТ (деполимеризация нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, которые снова идет на синтез ПЭТ), и, помимо этого, новые продукты для использования в других областях химической промышленности. Однако, к сожалению, по сей день деполимеризация считается невыгодным способом переработки вторичных пластмасс, так как требует не только больших энергетических и финансовых затрат, но и использование дорогостоящих химических продуктов.

2. Термическое разложение представляет собой совокупность способов утилизации вторичного полимерного сырья, в ходе которых оно «распадается» на низкомолекулярные соединения.

Сюда входят:

А) Пиролиз – термическое разложение органических веществ с целью получения полезных продуктов (пропан, кумол, бензол, толуол, метан, этан, хлористый водород). Проведение процесса при температурах до 600°C приводит к образованию, по большей части, жидких продуктов, а свыше 600°C – к образованию газообразных продуктов. В состав твердого осадка обычно входят технический углерод и соединения металлов. Данный способ позволяет перерабатывать и смешанные, и загрязненные отходы, в том числе.

Б) Каталитический термолиз. Он, в свою очередь, также дает возможность получать ценные вещества, но требует использования более низких температурных режимов. Например, в США при переработке пластиковой тары определенного вида таким образом получают дефицитные мономеры (диметилтерефталат и этиленгликоль), используемые вновь при производстве ПЭТ.

3. Радиодеструкция представляет собой разрушение химических связей полимерных макромолекул под воздействием нейтронов, гамма-излучения, бета-частиц. После такого воздействия в полимерах происходит образование свободных радикалов (олигомерных, низкомолекулярных), которые в последствие вступают в реакции, разрушающие полимер: фото- и термоокислительная деструкции. После макромолекулы распадаются до низкомолекулярных продуктов, которые в дальнейшем могут быть без вреда использованы в биоциклических процессах [4].

Рассуждая более обобщенно, полимеры, испытывая на себе механическое или же тепловое воздействие, переходят из твердого состояния в вязкотекучее. Затем они подвергаются очистке до необходимых значений с одновременным повышением вязкости и гранулируются. Производство гранулята из отсортированного сырья – также одно из перспективных направлений в данной области. Для повышения качества гранулята используют различного рода добавки (стабилизаторы, красители, модификаторы).

Исходя из принципов рационального природопользования, более перспективными как с экологической, так и с экономической точек зрения являются механические методы переработки вторичного ПЭТ.

Вторичные ПЭТ-полимеры очень близки к исходной ПЭТ-основе, соответственно, несут в себе похожие негативные моменты: низкий порог неньютоновского поведения (скорость сдвига влияет на изменение вязкости полимера), чувствительность к нагреву, необходимость просушки (из-за недостаточной сушки ухудшаются свойства как первичного, так и вторичного материала). Однако вторичный материал всё же имеет некоторое существенное отличие – в процессе сушки и переработки он теряет вязкость, что происходит не только от температурного и деформирующего воздействий, но и от наличия различного рода загрязнителей (клей, красители, влага) [5]. Все вышеперечисленные факторы в итоге приводят к снижению молекулярной массы вторичного полимера.

При наличии уже упомянутых проблем переработки ПЭТ-отходов, существует еще одна, не менее значимая. Даже при тщательной сортировке тех же ПЭТ-бутылок велика вероятность попадания ПЭ или ПВХ примесей во вторичный материал. Содержание последнего строго регламентируется (не должно превышать значение 50 промилле), так как ПВХ начинает

разлагаться при температуре переработки ПЭТ, при этом выделяет соляную кислоту, которая, в свою очередь, вызывает интенсивную деструкцию полиэтилентерефталата [6].

С целью популяризации рециклинга ПЭТ проводятся глубокие исследования и попытки внедрения следующих подходов:

1. Использование удлинителя цепи, который вводится в количестве 0,5...3 % от массы. Данный способ позволяет повысить исходные значения молекулярной массы. Помимо этого, возможно введение различного рода модификаторов – биофункциональные органические соединения (имеют по две, расположенные в плоскости бензольного кольца, активные группировки)

2. Применение метода твёрдофазной поликонденсации гранулированных вторичных полиэтилентерефталатов. Существует несколько разновидностей, которые отличаются природой используемых реагентов и температурой процесса:

- поликонденсация при температурах ниже температуры плавления, как мономеров, так и полимера. При таком условии во время всего процесса подвижность всех реагирующих молекул ограничена;

- поликонденсация при температурах выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры размягчения полимера. При таком условии стадия поликонденсации протекает в расплаве, а твёрдофазной является вторая стадия – поликонденсация олигомеров;

- трёхмерная поликонденсация, в частности её глубокие стадии, также могут считаться одной из разновидностей твёрдофазной поликонденсации (реакционно способные концы макромолекул становятся малоподвижными из-за закрепления их в жёсткой трёхмерной полимерной сетке);

- реакционное формование – поликонденсация, которая протекает в твёрдых или почти твёрдых смесях, которым придана форма будущего изделия.

3. Создание нанокompозитных материалов на основе ПЭТ. Процесс формования нанокompозита происходит в несколько промежуточных стадий. Сначала идет образование тактоида, и полимер окружают частицы и агломераты нано наполнителя. Далее – проникновение полимера в межслоинное пространство нано наполнителя, в следствие чего происходит раздвижение слоёв нано наполнителя. Затем увеличение расстояния между слоями ведёт к частичному расслоения и дезориентации нанослоёв. В самом конце – эксфолиация. Основные характеристики подобного материала лежат в том же диапазоне, что и у обычных нанокompозитов [7].

Таким образом, из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что полимерные отходы, в частности, отходы полиэтилентерефталата, не представляют огромной опасности для экологической обстановки нашей планеты. Современная промышленность имеет достаточно ресурсов для внедрения методов вторичной переработки полимерных отходов на предприятиях, где происходит непосредственное производство различных изделий из первичного полимера. Следуя по пути популяризации рецикла отходов, человечество сможет предотвратить «Пластиковую катастрофу», предсказанную учеными-экологами.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала / Н. В. Ключникова, А. О. Пискарева, К. А. Урванов [и др] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2020. № 2. С. 96–105.

2. Белов Д.В., Беляев С.Н. Перспективы переработки пластиковых отходов на основе полиэтиленгликольтерефталата с применением живых систем (обзор) // «Промышленные биотехнологии». - 2022. - №238-253
3. Вторичная механическая переработка ПЭТ // Техноконсалтинг (Материалы и технологии) URL: <https://engitime.ru/tehnologi/vtorichnaya-mexanicheskaya-pererabotka-pet.html> (11.03.23).
4. Переработка отходов полиэтилентерефталата // allbest URL: https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00113462_0.html (10.03.23).
5. Ниязбакиев И.И. Способ переработки вторичного полиэтилентерефталата // Материалы XIII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». - г. Тобольск: 2021. - С. 35-51.
6. Полиэтилентерефталат — что это за отходы и их переработка // Твердые бытовые отходы URL: <https://news.solidwaste.ru/2021/04/polietilentereftalat-cto-eto-za-othody-i-ih-pererabotka/> (11.03.23).
7. Захаров Д.Б., Вахтинская Т.Н., Аренина С.В., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Переработка вторичного ПЭТФ // Пластические массы. -2003, № 11. - С. 40-42.

Modern methods of processing polyethylene terephthalate waste

Kopnina O. V. Merzlikina A. ., Klyuchnikova N. V.

BSTU named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia, 308012, 46 Kostyukova str.

Every year more and more polymer waste is being accumulated at enterprises of different fields of production. Due to increase in consumption special attention is paid to polyethylene terephthalate wastes. In this work we analyze statistical data and systematize already existing methods of recycling of this polymer before the wastes enter the free market. The basic modern approaches aimed at popularization of recycling polyethylene terephthalate have been defined.

Keywords: polyethylene terephthalate, production, recycling, waste, secondary material.