

УДК 678.073.002

Бухкало С.И.

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ НА РЫНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Энергетический (снижение запасов ископаемого сырья и рост цен на него) и экологический (загрязнение окружающей среды) аспекты производства полимерных материалов вынуждают вновь возвращаться к нарастающим сложностям утилизации полимерных отходов. Последние пять лет количество только ПЭТ упаковки в мире растет ежегодно на 10–20 %, что интересно представить по регионам (рис. 1) [1].

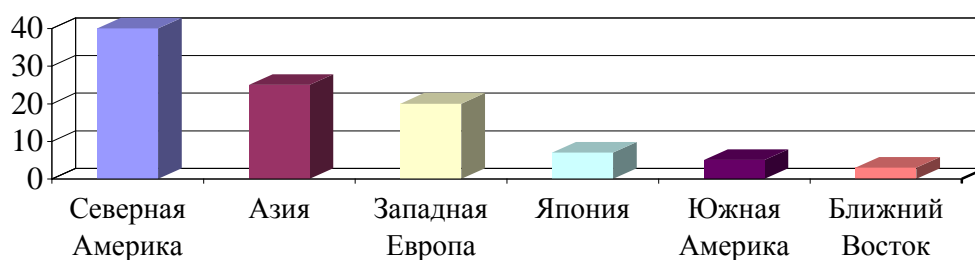


Рисунок 1 – Рост производства ПЭТ упаковки по регионам мира, %

ПЭТ упаковка в Украине занимает второе место после полиэтилена, если сегодня в среднем на каждого жителя Земли приходится 1,5 кг упаковки в год, то в Украине – 2,1 кг. Мировой рынок ПЭТ упаковки имеет нарабатанные тенденции использования (рис. 2) [2, 3].

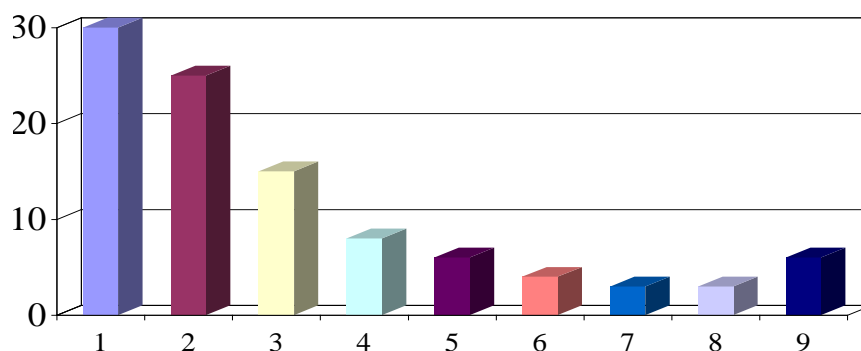


Рисунок 2 – Структура ПЭТ упаковки в мире, %:

1 – вода; 2 – безалкогольные напитки; 3 – пиво; 4 – растительное масло; 5 – соки; 6 – молочные продукты; 7 – алкогольные напитки; 8 – консервированные продукты; 9 – остальное

В зависимости от уровня законодательной базы государства и его экономического развития, срока эксплуатации изделий, системы сбора и сортировки полимерных отходов выбирают способ вторичной переработки или утилизации, например, сжигания (рис. 3).

Следует помнить, что сжигание 1 т полимерных отходов стоит около 100 евро, а захоронение, образовавшихся при сжигании отходов, еще 60 евро. Еще один негатив-

ный фактор сжигания – загрязнение окружающей среды, системами сжигания не оснащенными дорогостоящими и эффективными газоуловителями и фильтрами.

Каталитический пиролиз целесообразно применять для полимерных отходов высокой степени износа или загрязнения, а также плохо разделяемых их смесей.

Вероятно, даже владеющие передовыми технологиями переработки полимерных отходов ведущие страны ЕС, не имеют еще четко разработанных научно-технических рекомендаций с учетом особенностей эксплуатации и видов полимерных изделий.

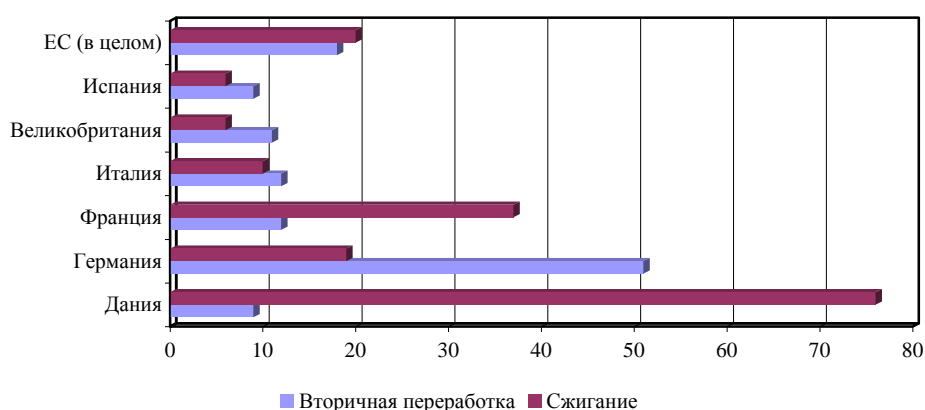


Рисунок 3 – Уровень переработки полимерных отходов в некоторых странах Европы, %

Заблуждением является само понятие, что сырьевым источником рециклинга полимеров являются твердые бытовые отходы (ТБО). Полимерная тара и упаковка, которая эксплуатируется, в основном, до полугода, при контакте с ТБО мгновенно загрязняется, и начинаются интенсивные процессы их окисления. Выход один – собирать пластмассовую тару и упаковку отдельно от других видов отходов, возможно даже в специальных пунктах приема, где сразу будет организована сортировка пластмассовых отходов. Обязательным условием рециклинга пластмассовых отходов является разработка простых критериев оценки степени их старения.

Как известно, полиэтилентерефталат (ПЭТ)– сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, его используют главным образом в производстве полиэфирных волокон, тары и упаковки различной конфигурации и размеров и др. Молекулярная масса промышленного полимера 20000–40000. Поскольку температурные режимы переработки ПЭТ лежат обычно в интервале 100–200 °С, изделия на его основе содержат аморфные и кристаллические области. Максимальная степень кристалличности неориентированного полиэтилентерефталата 40–45 %, ориентированного 60–65 %.

ПЭТ сохраняет основные эксплуатационные характеристики в диапазоне рабочих температур (от -60 до 170 °С), он характеризуется достаточно высокой термостойкостью в расплавленном состоянии (до 280–290 °С). Выше температуры 300 °С начинается значительная деструкция ПЭТ с преобладающим разрывом эфирных связей и образованием карбоксильных и винилэфирных групп. При температурах переработки происходит термоокислительная деструкция ПЭТ – образование перекисных радикалов и гидроперекисей.

Проведенные исследования показали, что многие полимерные материалы могут быть многократно переработаны в изделия без значительного изменения их свойств (рис. 4). Наибольшее воздействие на изменение свойств полимеров оказывает не коли-

чество циклов переработки, а естественное старение под действием тепла и света в процессе эксплуатации.

Основное требование в повторной переработке ассортимента изделий ПЭТ – удаление всех веществ, которые могут катализировать его гидролиз. Само собой разумеется, повторная переработка (рис. 5) должна быть организована так, чтобы избежать добавления таких моющих агентов как едкий натр или щелочные моющие средства. Рецикл может произвести чистый ПЭТ с минимальной деструкцией цепи полимера, но высушенный ПЭТ может иметь существенно более низкую молекулярную массу. Установлено, что переработка ПЭТ с влагосодержанием 0,005 % или меньше, не приведет к существенному изменению молекулярной массы.

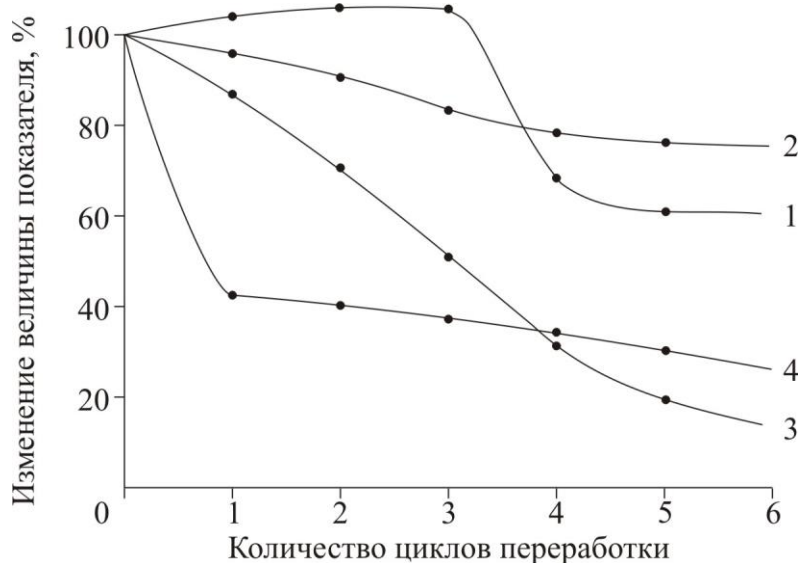


Рисунок 4 – Изменение свойств полипропилена (ПП) и ПЭТ в зависимости от количества циклов переработки: 1 и 2 – для ПП, 3 и 4 – для ПЭТ; 1 и 3 – относительное удлинение при разрыве, 2 и 4 – молекулярная масса

Одна из неприятных примесей в ПЭТ бутылках – этикетка. К сожалению, продукты её разложения могут также катализировать гидролиз ПЭТ, как отмечено выше. Кроме того, это приводит к изменению цвета и прозрачности переработанного ПЭТ. Сначала отсортированные отходы по видам и цвету сминают для уменьшения объёма и облегчения доставки. Даже небольшое количество поливинилхлорида в ПЭТ может изменить его цвет. Грязные, сортированные бутылки сначала сжимают на грануляторе до частиц размером 3,2–9,5 мм. Возможен предварительный разрыв отходов, а затем дробление, что увеличивает производительность гранулятора.

Загрязненные измельченные отходы подают в промывочный бак с горячим моющим раствором. Некоторые рециклы могут использовать больше чем один промывочный бак. Отмытые влажные отходы перемещают в резервуар для флотации или в гидроциклон для разделения на фракции. «Тяжелые» и «легкие» фракции продукта из резервуара или гидроциклона обычно смывают водой, отжимают и затем сушат горячим воздухом в сушилке.

Далее высушенная «тяжелая» фракция, подается в электростатический сепаратор, который является многоступенчатым устройством. Вторичный ПЭТ, как правило,

имеет аморфную структуру, что требует дополнительной операции кристаллизации [4].

Полиэтилентерефталат, вследствие своей структуры и свойств, может разрушаться в соответствующих условиях водой, щелочами, кислотами, спиртами, эфирами, аминами и другими химическими реагентами с разрывом сложноэфирной связи. Скорости алкоголиза, эфириза и ацидолиза ПЭТ заметно возрастают с повышением температуры и кислотности катализатора. При аминоллизе ПЭТ образуются полиамидоэфиры.

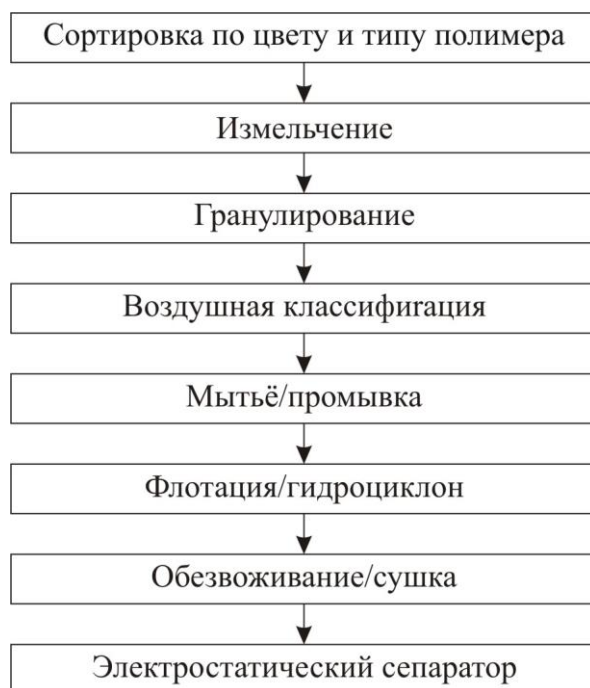


Рисунок 4 – Функциональная схема повторной переработки ПЭТ

Как отмечено выше реакции поликонденсации – обратимые реакции. В процессах рециклинга, это существенно не только потому, что рециклы должны страховать, от гидролиза ПЭТ, но и потому, что теперь многих производителей интересуют процессы деполимеризации ПЭТ до мономеров или олигомеров, чтобы повторно их использовать для полимеризации или в качестве сырья для других отраслей химической промышленности. Катализаторы для гидролиза – любая кислота или основание, кислотный катализатор позволяет осуществить гидролиз через 10–30 минут при температуре 60–95 °С [5].

Для практического использования имеют значение способы расщепления отходов ПЭТ, продукты расщепления используют снова в качестве сырья для проведения процесса поликонденсации или как добавки к первичному материалу. Однако имеющиеся в этих, продуктах примеси часто не позволяют получать высококачественные полимерные изделия, например волокна, но чистота их достаточна для изготовления литевых масс, легкоплавких и растворимых клеев. Эти способы использования отходов энергетически более выгодны, чем пиролиз, так как в оборот возвращаются высококачественные химические продукты.

Гидролиз является реакцией, обратной поликонденсации. С его помощью при направленном действии воды по местам соединения компонентов поликонденсаты разрушаются до исходных соединений. Гидролиз происходит под действием экстремаль-

ных температур и давлений. Глубина протекания реакции зависит от рН среды и используемых катализаторов [5, 6].

По сравнению с гидролизом для расщепления отходов ПЭТ более экономичен другой способ – гликолиз. Деструкция происходит при высоких температурах и давлении в присутствии этиленгликоля и с участием катализаторов до получения чистого дигликольтерефталата. Целью гликолиза является получение литьевых масс, легкоплавких клеев и др. [5]. Гликолиз применяют и для переработки загрязненных бутылок из ПЭТ.

В настоящее время все же самым распространенным методом переработки отходов ПЭТ является их расщепление с помощью метанола – метанолиз. Процесс протекает при температуре выше 150 °С и давлении 1,5 МПа, ускоряется катализаторами перэтерификации. Этот метод очень экономичен, на практике часто применяют и комбинацию методов гликолиза и метанолиза. Процесс метанолиза более терпим к загрязнителям, чем процесс гликолиза, он может происходить для окрашенного ПЭТ.

Вторичное полиэтилентерефталатное сырье, полученное в результате повторной переработки или разложения, может быть использовано для получения волокна (например, геотекстиль и изоляционные материалы), сплавов и композиций, производства листов и в незначительной степени бутылок, а также в качестве связующего или компонента для вспенивания, различных видов клеев и строительных материалов. Вторичная переработка полимерных материалов, как технологических отходов, так и бывших в эксплуатации изделий, это уже самостоятельное направление в промышленности полимеров. Это направление будет постоянно развиваться, и совершенствоваться, так как рост цен на полимерные материалы стимулирует развитие процессов, направленных на ресурсо- и энергосбережение.

Литература

1. Zatorski W. Rynek PET w Polsce I na świecie //Plastics Review. – 2004. № 9. с.32.
2. Кривошей В. Н. Лашенко В. В. ПЭТ и минеральная вода. – 2001. – № 1.–с.48–50. № 2.–с. 38–40.
3. Хувер Л. Упаковка для напитков // ФлексоДрук Ревю. –2001. № 6. –с. 39–42
4. Hacke M. Inlive-Kristallisation erheht Wirtschaftlichkeit. Kunstst. 96 (2006) 2. s. 102–103.
5. Петров А. А., Айзенштайн Е. М. // Хим. волокна. –1978. № 4 –с. 64–68.
6. Getlach R., Neuhaus Cl., Wick G. // Chem/ Ing/ Techn/ -1996. s. 38/s/ 234–237.

УДК 678.073.002

Бухкало С.І.

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ НА РИНКУ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

У роботі запропоновані основні методи використання відходів поліетилентерефталату з урахуванням особливостей змін властивостей матеріалу в процесі експлуатації, що дозволяє отримати корисні матеріали для сфери виробництва.