

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка эффективного способа переработки отходов пленки  
полиэтиленовой

Студент

Е.В. Воробьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор в области использования биоразлагаемых добавок в полиэтиленовых материалах .....	7
1.1 Аналитический обзор видов образующихся упаковочных материалов из полиэтилена и способов их переработки .....	7
1.2 Литературный обзор в области существующих добавок, ускоряющих процесс разложения полимерных материалов, и полимерных материалов с биодобавками .....	21
1.3 Технологический процесс производства упаковочных материалов с биодобавками .....	33
1.4 Процесс биодеструкции полимеров.....	50
Глава 2 Разработка эффективного способа переработки отходов пленки полиэтиленовой .....	56
2.1 Существующая схема переработки полиэтиленовой пленки на примере ООО «ЭкоРесурсПоволжье» .....	56
2.2 Предложение технологии получения биоразлагаемой полиэтиленовой пленки.....	58
2.3 Расчет материального баланса.....	68
2.4 Экспериментальная часть .....	74
2.5 Расчет технико-экономических показателей .....	81
2.6 Расчет экономической эффективности.....	84
Заключение .....	94
Список используемых источников.....	96

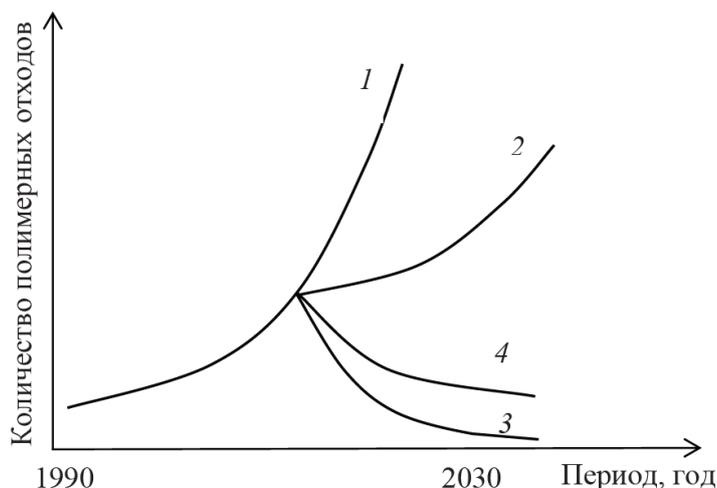
## Введение

### Актуальность и научная значимость настоящего исследования

В настоящее время в мире накопилось большое количество отходов от полимерных материалов, которые крайне медленно подвергаются разложению и несут большую угрозу окружающей среде.

Согласно статистике, только 30% образующихся отходов полимеров подвергаются переработке, остальные сжигаются или подлежат захоронению.

Проведенные исследования позволяют спрогнозировать рост объемов отходов полиэтиленов, если предпринимать меры по снижению и нет (рисунок 1).



1 – отсутствие контроля в росте отходов; 2 – использование государственных и законодательных мер, контролирующих эти отходы; 3 – использование полимерных материалов, срок жизни которых составляет 2 месяца; 4 – использование полимерных материалов, срок жизни которых составляет 2 месяца при условии, что количество отходов удвоится

Рисунок 1 – Диаграмма увеличения объемов отходов полиэтиленовых отходов

Как видно из графика, перспективным направлением является применением в производстве полиэтиленовых добавок, позволяющих

биоразлагаться полимерам в короткие сроки, а при условии вторичного использования полимеров значительно снижается нагрузка на окружающую среду.

Если рассмотреть мировое сообщество, то в таких странах, как Япония, США, многие страны Евросоюза давно развивают технологии производства биоразлагаемых полимерных материалов. На сегодняшний день разработано более 100 видов полимеров, подверженных биоразложению. По общим объемам производства полимерных материалов это составляет порядка 0,1% всего мирового производства. Но тенденция развития данной отрасли производства биоразлагаемых материалов имеет большой потенциал.

Стоит учесть, что для каждого вида полимера для его биоразложения требуется введение определенных добавок. Получаемые биоразлагаемые пластики по своим характеристикам должны отвечать всем требованиям, предъявляемым к пластикам без добавок. При этом биоразлагаемые полимерные материалы не должны значительно отличаться в ценовой категории и приводить к полной модернизации технологической линии по производству продукции из полимеров.

Внедрение технологий производства полимерных материалов способствует снижению объемов образования отходов из полимеров и снижению антропогенной нагрузки за счет вторичного использования полимерных материалов.

**Объект исследования:** способ переработки отходов пленки полиэтиленовой.

**Предмет исследования:** биоразлагаемые полимеры.

**Цель исследования:** увеличения объемов производства биоразлагаемых полимеров из отходов пленки полиэтиленовой.

**Гипотеза исследования** заключается в предположении использования биоразлагаемых полимеров взамен существующих, при этом биоразлагаемое сырье обладает всеми свойствами полимерного, кроме свойства разложения в

течении времени (сроки разложения биразлагаемых материалов значительно выше).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Провести аналитический обзор видов образования отходов упаковочных материалов из отходов пленки полиэтиленовой и способов их переработки.
2. Разработка эффективного способа переработки отходов пленки полиэтиленовой для получения биоразлагаемых полимеров.
3. Расчет эколого-экономических показателей предлагаемого способа переработки получения биоразлагаемых полимеров.

**Теоретико-методологическую основу** исследования составили: научные труды отечественных и зарубежных ученых: Волковой В.А., Крутько Э.Т., Губанова Л.Н., Клинова А.С., Любешкина Е.Г., Краснова И.Н., Дуигоу А., Филлин И., Боурмауда А., Дэвиса П., Бэли С., Сигуэла Р.

**Базовыми для настоящего исследования явились также:** работы Казанцева В.Д., патентные исследования Шевченко Т.В., Устиновой Ю.В., Борисенко Т.В., Мельниковой Е.Д.

**Методы исследования:** проведение анализа литературных источников, проведение сравнительных анализов технологий, расчетные и экспериментальные методы.

**Опытно-экспериментальная база исследования:** производственная база ООО «ЭкоРесурсПоволжье» и лаборатории кафедры «Химическая технология и ресурсосбережения Тольяттинского государственного университета.

**Научная новизна исследования** заключается исследовании свойств биоразлагаемых материалов и количественных соотношений биодобавок в полиэтилене.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в определении количественных соотношений биодобавок в полиэтилене и предложении

математической модели зависимости времени разложения биоразлагаемого полиэтилена от количества биодобавки в нем.

**Практическая значимость исследования** заключается в возможности внедрения предложенной технологии на базе предприятия ООО«ЭкоРесурсПоволжье» и снижения воздействия на окружающую среду за счет уменьшения объемов размещения полиэтилена на полигонах и скорости его разложения.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования** подтверждается экспериментальными данными и расчетами.

**Личное участие автора** разработка эффективного способа производства биоразлагаемого полиэтилена, проведение экспериментальных исследований и расчетов.

**Апробация и внедрение результатов работы** проводились на Всероссийской студенческой научно-практической Междисциплинарной конференции «Молодежь. Наука. общество» в декабре 2020 г. со статьей «Разработка эффективного способа переработки отходов пленки полиэтиленовой».

**На защиту выносятся:**

- Результаты экспериментальных исследований по определению эффективного количества биодобавки при производстве полиэтилена при условии сохранения его потребительских свойств.

**Структура магистерской диссертации.** Работа состоит из введения, 2 глав, заключения, содержит 22 рисунка, 25 таблиц, список использованной литературы (37 источников). Основной текст работы изложен на 100 страницах.

# Глава 1 Литературный обзор в области использования биоразлагаемых добавок в полиэтиленовых материалах

## 1.1 Аналитический обзор видов образующихся упаковочных материалов из полиэтилена и способов их переработки

По данным Росприроднадзора в 2020 году на территории Российской Федерации образовалось 7266,1 млн т отходов, из них утилизировано 52,4 %.

За период 2010-2020 гг. количество ежегодно образующихся отходов увеличилось на 94,5 %. На рисунке 1 показана тенденция увеличения объемов накопления отходов потребления и производства в Российской Федерации [2].

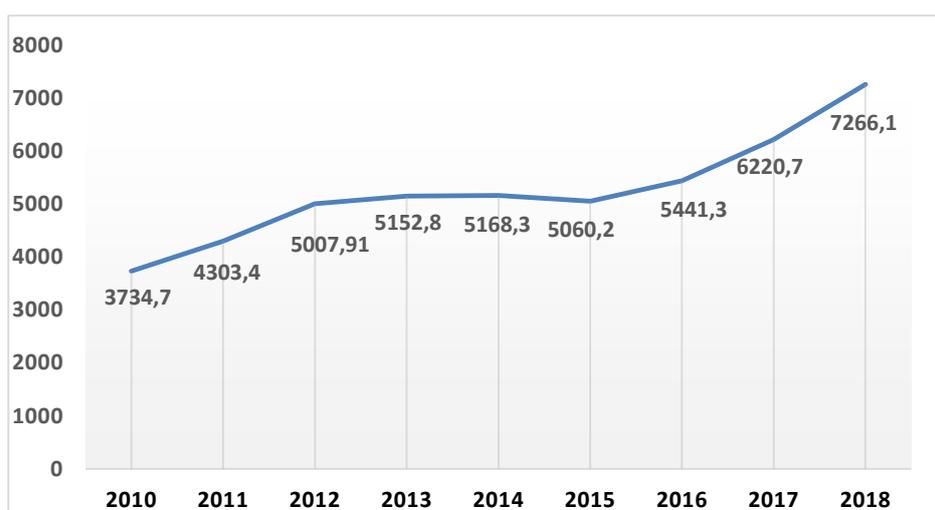


Рисунок 1 – Динамика образования отходов производства и потребления в России, млн тонн

Более 90% образующихся отходов образуются различные производства, и большую часть – добывающие. Объем образующихся твердых коммунальных отходов (ТКО) составляет по оценкам специалистов 55 – 60 млн тонн в год. Если рассмотреть их компонентный состав, то органические отходы составляют 40%, бумага и ее производные – 35%,

полимеры и пластики – 6%. Таким образом, отходы пластика и полимеров во всем мире образуются в объемах более 300 миллионов тонн ежегодно [3].

В таблице 1 приведены данные по видам образующихся отходов пластика и их свойствам.

Таблица 1 – Виды образующихся отходов пластика

Наименование пластика	Свойства	Процентное соотношение к общему объему
Полилактид ПЛА	биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза и сахарный тростник.	10%
Поливинилхлорид ПВХ	не растворим в воде, устойчив к действию кислот, щелочей, спиртов, минеральных масел, набухает и растворяется в эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах, обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100 °С заметно разлагается с выделением HCL	12%
Полиэтилен ПЭ	имеет хорошие диэлектрические свойства, повышенную ударостойкость, небольшую поглотительную способность. Не ломается, обладает низкой газо- и паропроницаемостью, не восприимчив к щелочам любой концентрации, растворам любых солей, карбоновым, плавиковой и концентрированной соляной кислотам.	19%
Полипропилен ПП	высокая прочность, низкая плотность, устойчивость к ударам и многократным изгибам, хорошая износостойкость, повышающаяся с ростом молекулярной массы, отличная электроизоляция, высокая химическая стойкость, низкая паро- и газопроницаемость, при	16%

Продолжение таблицы 1

Наименование пластика	Свойства	Процентное соотношение к общему объему
Полистирол ПС	высоких температурах стойкость к щелочам, кислотам, растворам солей, растительным и минеральным маслам жёсткий хрупкий аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью. Имеет невысокую химическую стойкость. Нерастворим в воде. Термопластичный материал. Обладает низким влагопоглощением, высокой влагостойкостью и морозостойкостью.	11%
Акрилонитрил бутадиен стирол АБС	ударопрочная техническая термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом. Обладает повышенной эластичностью и ударопрочностью. Нетоксичен Высокая жесткость и стойкость к ударным нагрузкам, в том числе и при низких температурах по сравнению с аналогами	9%
Поликарбонат ПК	термопластичный полимер, который отличается превосходными параметрами светопрозрачности, ударопрочности и термостойкости.	10%
Полиамид ПА	пластические материалы, отличающиеся повышенной прочностью и термостойкостью, высокой химической стойкостью, стойкостью к истиранию, хорошими антифрикционными и удовлетворительными электрическими свойствами.	13%

Все образующиеся полимерные отходы условно разделяются на 2 группы: отходы производств и отходы потребления. Отходы потребления можно разделить на бытовые отходы и отходы предприятий [5].

Для того, чтобы изготовить полимеры и пластмассы необходима нефть и нефтепродукты в качестве сырья и источника энергии.

Рассмотрим структуры образующихся полимерных отходов (таблица 2).

Таблица 2 – Структура отходов полимерных материалов

Группа отходов	Источник образования отходов	Состав отходов	Загрязненность	Вид и форма
Отходы производства	Предприятия, перерабатывающие полимерное сырье	Однотипные	Чистые	Слитки полимера, литники, кромки, куски, пленки, полученные при запуске оборудования, бракованные изделия и т. п.
	Предприятия, обрабатывающие изделия из пластмасс	Однотипные	Чистые	Обрезь листов, пленки, забракованные изделия, куски листа, пленки и т. п.
Отходы потребления	Предприятия общественного питания, пищевые комбинаты и т. п.	Однотипные	Загрязненные	Тара, куски пленки, куски вспененных материалов, мешки и т. п.
Бытовые отходы потребления	Пункты вторсырья, свалки и т. п.	Смешанные и комбинированные материалы	Загрязненные	Вышедшие из употребления изделия, пленка, различная тара и упаковка, в том числе, тара из ПЭТ и т. п.

В учебном пособии Губанова Л.Н. «Переработка и утилизация отходов упаковочных материалов» [7], описывается, что тенденция в преддверии третьего тысячелетия такова, что весь мир уходит от сжигания и захоронения, все более внедряя повторную переработку, рециклинг компонентов ТКО. Также рассмотрены проблемы обращения с отходами полимерной упаковки. Описано, что актуальными проблемами в сфере обращения с отходами являются селективный сбор упаковочных отходов, их переработка и вторичное использование. Необходимо развивать законодательную базу в данной области и на ее основе организовывать систему сбора, сортировки и использования упаковочных отходов.

В докладе Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» «Рынок утилизации отходов» [4] описано, что «переработке подвергается по разным оценкам от 14 до 25% пластиковых отходов. В наибольших объемах собираются и перерабатываются отходы ПЭТ-упаковки, где доля рециклинга превышает 50%. В то же время с точки зрения масштабов потребления ключевой вызов сосредоточен в полиолефинах – ПЭ и ПП. Сложность заключается в том, что они, как правило, присутствуют в изделиях в виде смесей: то есть для них основной проблемой является межвидовая сепарация, а не отделение от прочего мусора» [4].

На рисунке 2 представлена мировая динамика образования пластиковых и полимерных отходов различных видов.

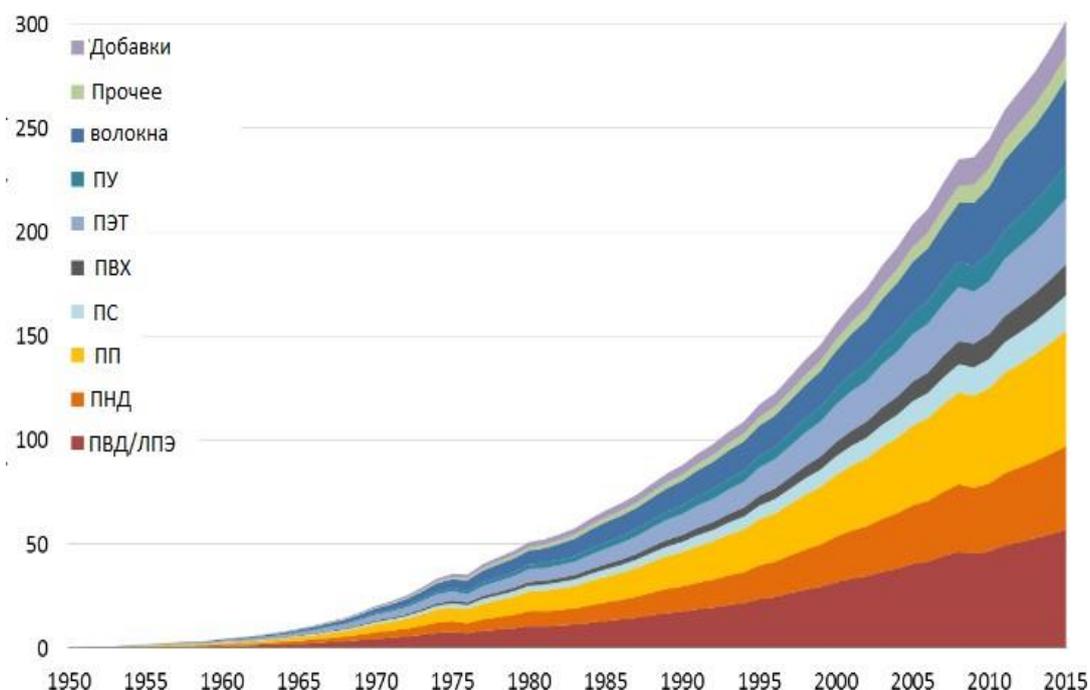


Рисунок 2 – Динамика образования пластиковых отходов в мире по видам материалов

«Самая высокая доля утилизации – в Европе (около 40% от общего объема образования), в Китае (25%) и США (9%). Так, в Европе по итогам 2016 г. было собрано 16,7 млн тонн использованной пластиковой упаковки – основного источника пластиковых отходов, из которой 40,9% пошло на рециклинг, 38,8% было утилизировано с получением энергии и 20,3% размещено на полигонах. При этом практически 70% всего собираемого и перерабатываемого объема пластика в ЕС приходится на Францию, Германию, Италию, Испанию и Великобританию. По оценкам Европейской Комиссии, потери пластиковой упаковки, не включаемой во вторичной оборот, превышают 70 млрд евро. Важно отметить, что большая часть вторичного сырья не используется во внутреннем производстве, а поставляется в Китай. Выдающимся примером является также Япония, где утилизации, по данным RUPEC, подвергается более 80% пластиковых отходов. Однако здесь важно отметить, что в производственный цикл в виде полимерных форм возвращается лишь 22% отходов, и еще 4% – в виде

химического сырья. Основная же масса полимерных отходов идет на сжигание с производством энергии (либо же экспортируется)» [4].

В учебном пособии «Рециклинг и утилизация тары и упаковки» [8] авторов Клинка А.С., Беляева П.С., Скуратова В.К., Соколова М.В., Ефремова О.В., Однолько В.Г. рассмотрены современное состояние и перспективы развития рециклинга и утилизации тары и упаковки из полимерных, стеклянных, деревянных и жестяных материалов. Особое внимание уделено применяемому оборудованию и технологическим схемам вторичной переработки полимерных материалов. Рассказано об опыте внедрения системы отдельного сбора упаковочных отходов, их последующей сортировки, переработки во вторичное сырье в России [22].

В научной статье Геккиева Д.Н. «Пора решить проблему утилизации отходов упаковки» [9] приведены сведения о методах утилизации упаковочных отходов.

Наибольшие успехи в утилизации достигнуты в ряде стран для таких материалов, как бумага, картон, алюминий, стекло. Трудности в сборе и повторной переработке испытываются для таких материалов как белая жесьть и пластмассы.

В работе рассматривается предприятие ООО «ЭкоРесурсПоволжье», которое осуществляет переработку поступающих полиэтиленовых материалов в гранулы в следующих объемах:

- 7 41 114 12 29 4 отходы пленки полиэтиленовой и изделий из нее незагрязненные (46747,05 кг/г);
- 4 34 110 03 51 5 лом и отходы изделий из полиэтилена незагрязненные (кроме тары) (4876,35 кг/г);
- 4 34 191 01 20 5 отходы продукции из целлулоида незагрязненные (15421,645 кг/г).

Наибольший интерес представляют отходы пленки полиэтиленовой. Применение полиэтиленовой пленки разнообразно, но его можно разделить на две категории: упаковочные и неупаковочные. Упаковочная пленка, в

свою очередь, подразделяется на потребительскую и непотребительскую (коммерческую и промышленную) упаковку. Потребительская упаковочная пленка также называется первичной упаковкой, и ее основная функция заключается в защите продукта. Коммерческие и промышленные упаковки находятся на следующем уровне системы упаковки. Другими широко используемыми терминами являются вторичная и третичная упаковка. Их основная цель состоит в том, чтобы объединить вместе несколько первичных пакетов для легкой и безопасной транспортировки. Неупаковочный сектор включает в себя пленки из сельского хозяйства, строительства, мешки для мусора, этикетки и т.д. Относительно пластичного материала, полиэтилен главным образом используют как для упаковывания, так и для применения без упаковывания. В секторе потребительской упаковки наиболее часто используются полиэтилен низкой плотности (ПВД) и полиэтилен высокой плотности (ПНД), за которыми следуют ПП и полиэтилентерефталат (ПЭТ) [27].

На общем рынке упаковки можно найти применение полиэтиленовым пленкам, таким как термоусадочные и стретч-пленки (10,8%), сумки для покупок (3,3%) и другие гибкие упаковочные материалы (26,1%). Исследования показывают, что на пластиковые пленки приходится около 34% от общего объема пластиковой упаковки. Это составляет 414 000 тонн гибкой упаковки на основе пластика, ежегодно поступающей на рынок. В Северной Америке в 2015 году было произведено 630 000 тонн пакетов. Прогнозируется, что мировой объем потребительской гибкой упаковки увеличится с 27,4 млн тонн в 2020 году до 33,5 млн тонн в 2022 году. С другой стороны, полиэтиленовые пленки покрывают почти весь неупаковочный сектор, особенно в сельском хозяйстве. В Европе сельскохозяйственный сектор возглавляют Испания и Италия, где в 2014 году было потреблено соответственно 235 000 и 383 000 тонн полиэтиленовой пленки.

При наблюдении за окончательной структурой пленки можно выделить две основные группы: монослойные и многослойные пленки. Монослойная пленка состоит из термопластичного полимерного листа, изготовленного из ПЭ, ПП толщина которого нормально лежит в диапазоне от 20 до 200 нм.

Пленки обычно используются для третичного и вторичного производства упаковки (например, стретч-пленка), а также для сельскохозяйственного и строительного применения в меньшей степени. Что касается многослойных пленок, то их структура состоит из различного количества листов, которые могут быть полимерными (термопласты) и неполимерными материалами (бумажные или алюминиевые фольги). Возможно изготовление от 2-х до 17-ти слойных пленок с использованием современных технологий и наиболее важным применением является первичное упаковочное производство. Целью конверсионного процесса является преобразование сырья в виде полимерных гранул или пленочных субстратов в конечную структуру продукта. Все они имеют общий компонент: экструзия. Это первый шаг, на котором твердый пластик преобразуется в расплав, который может быть сформирован в пленку или покрытие с помощью штампа.

Общая проблема, связанная с пластмассовым сектором, заключается в увеличении производства и накопления, не поддающихся биологическому разложению отходов. Пластиковые материалы, благодаря простоте производства и низкой стоимости, стали продуктом, который легко выбрасывается потребителями. Огромное количество пластмассовых изделий в настоящее время рассчитано на однократное использование или имеют короткий срок службы. В ЕС ежегодно образуется 25 миллионов тонн постпотребительских пластиковых отходов, в то время как в глобальном масштабе общее количество составляет 150 миллионов тонн пластиковых твердых отходов. Пластмассовые отходы составляют около 13% от общего объема твердых бытовых отходов в США, а в ЕС-27 их доля варьируется от 5% в Германии и Финляндии до 15% в Швейцарии. В 2017 году было

подсчитано, что более 50% пластмасс в бытовых отходах в Норвегии и Швеции являются пленками, в основном полиэтиленовыми пленками. Что касается сельскохозяйственных пластиковых отходов, то в ЕС ежегодно образуется 615 000 тонн таких отходов [36].

Управление пластиковыми отходами было представлено в различных научных исследованиях. Однако до сих пор основное внимание уделялось в основном жестким или смешанным пластикам. Гибкие пленки обычно рассматриваются как не подлежащая переработке часть потока отходов и таким образом она направляется на полигон. Малая толщина и низкая насыпная плотность этих материалов вызывают некоторые технические проблемы во время обычных процессов рециркуляции, что делает их экономически невыгодными для перерабатывающих компаний. Несмотря на то, что разработка экономически эффективных технологий утилизации отходов полиэтиленовых пленок представляет большой актуальный интерес, имеющаяся научная информация достаточно разрозненна, а технологические достижения зачастую не документированы и не описаны. Считается, что для восполнения этого пробела и установления общей отправной точки для будущих исследований следует использовать анализ и сопоставление существующих методов управления отходами [32].

Основными причинами рассмотрения данной проблематики стали расширение производства пластиковых гибких пленок в ряде промышленных секторов и низкие темпы переработки. С целью выявления недостатков был проведен обзор современных технологий обращения с отходами полиэтилена. Полученная информация разделена на постиндустриальные и постпотребительские отходы пластмасс в связи с различием характеристик материала. Относительно легко разделить постиндустриальный лом на монослойные и многослойные пленки. Однако, когда отходы поступают из постпотребительских источников, это становится более сложной задачей из-за обычно неизвестного происхождения отходов [30].

Отходы пластмасс обладают ресурсом возврата на потребительский рынок. Общее число возможных материальных циклов зависит от степени деградации материала на всех этапах его жизненного цикла. ЕС через Рамочную Директиву по отходам установила следующую иерархию управления отходами: предотвращение, подготовка к повторному использованию, рециркуляция, рекуперация и удаление. Однако Рамочная Директива по отходам не может строго применяться для управления всеми видами отходов из-за разнообразия материалов, уровня загрязнения и деградации отходов из различных источников. Поэтому для оценки экологических аспектов сценариев управления отходами и обеспечения того, чтобы любое действие приносило общие выгоды, был внедрен подход на основе жизненного цикла.

Несмотря на то, что существует различная терминология для определения процессов переработки пластмассовых отходов, используются термины механическая переработка, химическая переработка и рекуперация энергии.

Механическая переработка осуществляется различными механическими процессами, и полимерная структура продукта остается неизменной. Это широко применяемая методика в силу своей технико-экономической целесообразности [31].

Существует две возможные схемы (замкнутый и незамкнутый контуры), которые различаются в зависимости от конечного применения переработанного продукта. С одной стороны, качество и свойства рециркулированного материала от процессов closed-loop очень близки к первоначально материалу [37]. Поэтому его можно использовать в качестве исходного сырья для производства продукции. Входные отходы обычно представляют собой один тип пластика и слегка загрязнены. Процесс состоит из преобразования отходов с помощью экструзии, где пластик расплавляется и повторно гранулируется. Таким образом, этот метод рециркуляции также называется повторной экструзией. Иногда могут быть включены операции

обеззараживания перед повторной грануляцией. С другой стороны, незамкнутая механическая рециркуляция состоит из нескольких механических процессов, таких как измельчение, промывка, сушка и повторная грануляция. Входные отходы представляют собой один тип полимерного материала или смесь совместимых пластмасс. Поток отходов обычно содержит некоторые загрязняющие вещества (например, пластиковые добавки, чернила, остатки несовместимых полимеров), которые ухудшают переработанные пластиковые свойства в процессе переработки, что делает его пригодным только для менее требовательных применений (мусорные мешки, трубопроводы, продукты для сельскохозяйственных применений).

Химическая переработка основана на процессах разрушения структуры полимера с получением исходных мономеров или других ценных химических веществ. Переработанные продукты могут быть использованы в качестве исходного сырья для производства новых полимеров.

Основными химическими процессами рециркуляции являются деполимеризация (метанолиз, гликолиз и гидролиз), частичное окисление (газификация) и крекинг (пиролиз). Пиролиз (термический и каталитический) широко применяется для переработки полиолефинов и других аддитивных полимеров. Продуктами пиролиза являются жидкость и газ, которые заключают в себе желаемые субстанции. Затраты на операции разделения зачастую слишком высоки, и переработанные продукты используются в качестве топлива.

Рекуперация энергии из пластмассовых отходов путем сжигания (сжигания). Сжигание отходов осуществляется для производства электроэнергии и централизованного теплоснабжения с эффективностью выше 90%. Пластмассовые изделия являются высокодоходным источником энергетических материалов благодаря их высокой теплотворной способности. После сжигания, объем отходов может быть уменьшен на 90-99%, что является большим преимуществом, когда есть пространство scar-

city и захоронение ограничено. Кроме того, удаляются хлорфторуглероды (ХФУ) и другие вредные соединения.

Сжигание пластмассовых отходов осуществляется различными способами. Совместное сжигание твердых бытовых отходов с высокой долей пластиковых отходов осуществляется прямым одностадийным, двухстадийным и кипящим слоем процесса сжигания. В цементной промышленности, пластиковые твердые отходы часто использованы как топливо в печах цемента для уменьшения стоимостей энергии. Доменные печи также являются общим местом назначения для пластиковых отходов. Несмотря на экономические и некоторые экологические преимущества, методы рекуперации энергии противоречат принципу круговой экономики, который диктует, что пластмассовые изделия должны управляться в замкнутых системах. Таким образом, процессы повторного использования и рециркуляции считаются первым вариантом управления отходами, и рекуперация энергии должна применяться к не подлежащей переработке фракции.

На рисунке 3 представлена схема осуществления переработки полиэтиленовой упаковки.

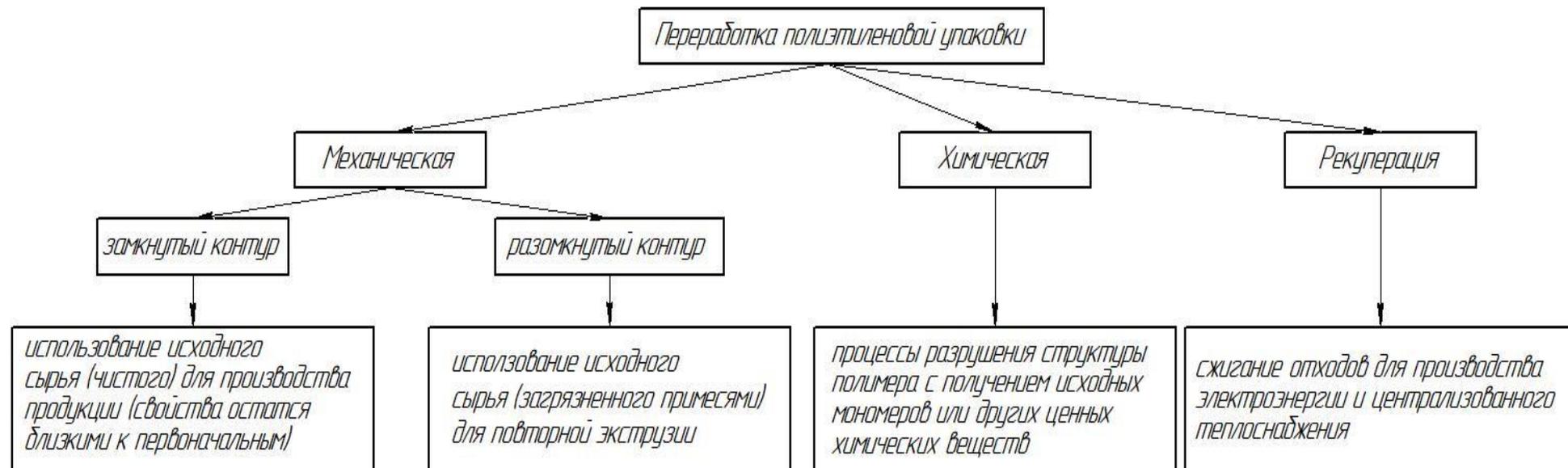


Рисунок 3 – Способы переработки пленки полиэтиленовой

## **1.2 Литературный обзор в области существующих добавок, ускоряющих процесс разложения полимерных материалов, и полимерных материалов с биодобавками**

В США изучением биоразлагаемых полимерных материалов началось в период нефтяного кризиса (1973 г.). Развитие данного вопроса было актуально, так как почти все полимеры изготавливались из нефтепродуктов. Но после окончания кризиса данная тема была отложена, но развитие городов, накопление отходов, которые не разлагаются дали новый виток теме получения биоразлагаемых полимеров, были разработаны патенты, в которых описывались методы изготовления биоразлагаемых полимерных материалов.

В 90-х года тема изготовления и использования биоразлагаемых полимеров бурно развивается, но почти все разработки основаны на внедрение крахмала.

В России разработка биоразлагаемых полимерных материалов активно начала развиваться с началом 21 века. Были запатентованы новые материалы, в составе которых помимо крахмала использовался лигнин. Также проводились работы по изготовлению полимерных материалов на основе синтезированных биоразлагаемых полимеров и полиолефинов.

В Московском государственном университете с применением прикладной биотехнологии разработаны смеси синтетического полимера и лигноцеллюлозных отходов, получаемых от пищевых производств.

Изучение возможностей изготовления полимерных материалов с использованием синтетических добавок началось сравнительно недавно, но уже активно развивается и внедряется.

К биоразлагаемым полимерам относят полимеры, сохраняющие свои заданные эксплуатационные характеристики на протяжении срока службы, а по истечению него путем физико-химических и биологических переходов под действием факторов среды (вода, свет, влага, температура) изменяются и

активно участвуют в процессах метаболизма микроорганизмов (грибы, бактерии, водоросли, дрожжи). Происходит разложение высокомолекулярных веществ на низкомолекулярные ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), биомассу и гуминовые вещества. Это способствует круговороту всех веществ и позволяет сохранить экологическое равновесие.

Использование биоразлагаемых полимеров имеет ряд экономических и экологических преимуществ, а именно:

- переработка и быстрая утилизация быстрорастущих полимерных отходов;
- стоимость повторно используемого сырья гораздо ниже, чем производство нового;
- уменьшение использования полимеров, не подвергающихся биоразложению;
- снижаются объемы на 15-60% выделений (испарений) парниковых газов, которые образуются при разложении полимеров без биоразлагаемой добавки.

«Термином «биоразлагаемый» принято именовать полимер, деструкция, ухудшение прежних качеств которого может быть вызвана хотя бы частично биологической системой. В целом деструкция полимера включает первичные процессы поглощения тепла и света, диффузии компонентов среды в материале, его обрастания микроорганизмами. Микронные ферменты инициируют дальнейшие реакции разрыва химических связей в макромолекуле. Склонность полимеров к биодеструкции определяется не только химическим строением, наличием разветвлений, размером макро- цепи, но и их надмолекулярной микро- и макроструктурой» [1].

Все биоразлагаемые материалы имеют свои преимущества и недостатки. Рассмотрим их подробнее ниже.

Преимущества:

- повторная переработка не требует дополнительного оснащения

существующей линии;

- не пропускает водяной пар и кислород, что подходит для применения при изготовлении пищевой упаковки;
- в обычных условиях эксплуатации не разлагается;
- разложение происходит быстро и в полном объеме как в специально созданных условиях, так и в обычных;
- отсутствует зависимость от сырья нефтехимической отрасли.

Но также имеются и недостатки:

– окончательная стоимость биоразлагаемого полиэтилена выше, чем обычного – от 160 до 500 рублей за килограмм. Но в эту стоимость заложены затраты на утилизацию и повторное использование. Стоит отметить, что такая стоимость материала высокая, потому что пока биоразлагаемые полимеры пока не являются массовыми продуктами, при развитии данной области данный продукт станет доступным.

- сложности в организации производства данного продукта в большом объеме;
- трудности в отслеживании скорости распада биоразлагаемого полимера под действием факторов окружающей среды при размещении на свалках;
- необходимость модернизации существующих линий.

Биоразлагаемые полимеры можно разделить на классы:

- класс 1 – полимеры, произведенные на основе природных компонентов;
- класс 2 – высокомолекулярные соединения со структурой близкой к биополимерам, синтез которых происходит с применением химических и микробиологических технологий;
- класс 3 – материалы композиционные.

Необходимо рассмотреть основные направления в биоразложении полимерных материалов (рисунок 4), которые подразделяются на

фотодеградацию, бактериальную и химическую деградации. Они основаны на различных принципах разложения и протекают по разным путям разложения.

Разработки в области производства биоразлагаемых полимеров имеют цель – выявить закономерности при подборе технологических параметров и составных компонентов смеси, чтобы конечный производимый продукт сочетал в себе все эксплуатационные характеристики обычных полимеров с возможностью биоразложения, которые позволят регулировать процессы их разрушения по окончании срока службы.

Биоразлагаемые полимеры также можно классифицировать, как:

- природные на основе крахмала, хитина, целлюлозы;
- синтетические, которые в свою очередь разделяются на поликонденсационные (полиэфиры, полилактиды) и полимеризационные (полипропилен, поливинилхлориды, полиэтилен, полистирол).

Рассмотрим компонентный состав, свойства и области применения биоразлагаемых упаковочных материалов, выпускаемых в различных странах (таблица 3), также существующие добавки, позволяющие биоразлагаться полимерным материалам (таблица 4).

## Направления в биоразложении полимерных материалов

### Бактериальная деградация

- осуществляется под действием бактерий и воды
- подтвержены природные полимеры и полимеры, содержащие в составе природные компоненты.
- выращивание микроорганизмов для конкретной цели разложения полимерных пластиков

### Фотодegradация

- добавление в рецептуры биополимеров специальных добавок - инициаторов фотохимических реакций (бензофенон, дифенилдисульфид)
- введение в полимер в результате сополимеризации составных звеньев, включающих альдегидные и кетонные группировки, т. е. вводят слабое звено (используют в качестве сомономеров винилкетаны);
- изменение состава полимеров включением большего количества карбонильных групп, поглощающих ультрафиолетовое излучение;
- введение в полимер добавок, содержащих металлы переменной валентности (Cu и Fe).

### Химическая деградация

- воздействие определенных водных растворов на химической основе.
- полная биодegradация водного раствора за счет микробного переваривания.
- наиболее быстрое структурное разрушение материала происходит в щелочной среде

Рисунок 4 – Направления в биоразложении полимерных материалов

Таблица 3 – Компонентный состав, свойства и области применения биоразлагаемых упаковочных материалов, выпускаемых в различных странах

«Торговая марка Производитель (фирма, страна)	Состав	Свойства Области применения
На основе природных полимеров		
«Novon Warner-Lambert &Co (США)	Крахмал (43%), пластифицированный водой; синтетический полимер (50%)	«Одноразовая посуда, коробки для яиц, косметические принадлежности, оберточные пленки для текстильных изделий и одежды, подгузники» [6].
Greensack Convex Plastics (Италия)	Кукурузный крахмал	Обертки для журналов, пищевая упаковка в индустрии fastfood, упаковки для молока и пакеты-сумки
Biopac Biologische Ver- packungs- Systeme (Германия)	Пластифицированный крахмал (87–94%)	Упаковка хлебобулочных изделий, выпечки, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов
Bioceta Tubize Plastiks (Франция)	Ацетат целлюлозы с пластификаторами и другими добавками	Упаковка батареек к бытовым электроприборам, радиоприемникам, фонарям
Cellophan, CelGreen, Celluflow, Gralix, Mylar, Rotuba H Daicel Chemical (Германия)	Ацетат целлюлозы, пропионат целлюлозы	Пленочные, этикеточные материалы
Solanyl Rodenburg Biopo- lymers (Германия)	Биополимер из отходов крахмала	Перерабатывается методом литьевого формования» [6]

Продолжение таблиц 3

Торговая марка Производитель (фирма, страна)	Состав	Свойства Области применения
«Bioflex Biotec GmbH (Германия)	Крахмал и пластификаторы (спирты, сахара, жиры, воски, алифатические полиэфиры)	Пленочный материал, разлагающийся в компосте при 30°C за 56 сут с образованием продуктов, благоприятных для роста растений
На основе химически синтезированных высокомолекулярных соединений		
BAK-1095 Bayer (Великобритания)	Алифатический полиэфирамид	Вазы и корзины для цветов, одноразовая посуда, предметы гигиены
Ecoflex F BASF (Германия)	Полиэфир бутан-1,4- диола, терефталевой и адипиновой кислот	Гранулы, пленочные материалы
Bellfree, Lacton Kanebo (Япония)	Поли- $\alpha$ -гидрокси- пропионаты	Гранулы, вермишель, нить, пленочные материалы
Biophan Hoechst Trespaphan (Германия)	Поли- $\alpha$ -гидрокси-пропионаты	Пленочные материалы, стоимость 3,5–3,8 евро/кг
Ecoloju Mitsubishi Plastics (Япония)	Поли- $\alpha$ -гидрокси-пропионаты	Пленочные материалы
Lacea Mitsui Chemicals (Япония)	Поли- $\alpha$ -гидрокси- пропионаты	Гранулы, пленочные материалы, стоимость 3,4–6,6 евро/кг»

Продолжение таблиц 3

Торговая марка Производитель (фирма, страна)	Состав	Свойства Области применения
«Nodax Procter & Gamble (Франция)	Полигидрокси-алканоаты	Нетканые, пленочные и волокнистые материалы
EcoPla, Nature-Works Cargill Dow Poly- mers (Германия)	Поли- $\alpha$ -гидрокси- пропионаты	Гранулы, пленочные материалы
Palgreen Tohcello (Испания)	Поли- $\alpha$ -гидрокси-пропионаты	Пленочные материалы
Highceion Nippon Synthetic Chemical Industry (Италия)	Поливинилацетат	Пленочные материалы
На основе биотехнологически синтезированных полимеров		
Biopol ICI (Великобритания)	Смеси алифатических полиэфиров (поли-3-гидроксибутирата и поли-3-гидроксивалериата)	Упаковка для пищевой, фармацевтической и косметической промышленности
На основе полимерных композитов		
Mater-Bi Novamont S.p.A. (Италия)	Смесь крахмала (60–90%) с поликапролактоном, глицерином и	Пакеты, упаковки для медикаментов, стаканчики, пробки, крышки, флаконы для парфюмерно-косметических изделий,»

Продолжение таблиц 3

Торговая марка Производитель (фирма, страна)	Состав	Свойства Области применения
	«добавками природного происхождения»	пленочные материалы с низкой кислотопроницаемостью
Ecofol Fatra (Чехия)	Смесь крахмала и полиолефина	Сельскохозяйственные пленки для компостирования; разлагаются за 3–4 мес.
ВАК Bayer AG (Великобритания)	Полиолефины с наполнителями (целлюлоза, древесная мука, крахмал)	«Влаго- и погодостойкая упаковка для пищевой промышленности, сельскохозяйственные мешки для компостов; разлагается за 10 сут на биомассу, CO <sub>2</sub> и воду» [6].
Ecoflex BASF (Германия)	Полистирол в смеси с крахмалом или целлюлозой	Пищевая упаковка, сельскохозяйственные пленки; биодеструктируют на 60% за 50 сут, на 90% – за 80 сут.»

Таблица 4 – Добавки для биоразложения полимерных материалов

Наименование добавки	Описание добавки	Особенности добавления, разложения
d2w™ Производитель Symphony Environmental	Представляет собой мастербатч, состоящий из солей «металлов». Обеспечивает разложение стандартного полиэтилена, полипропилена, полистирола на безопасные компоненты	Добавляется в исходное сырье на этапе экструзии или литья. Объем добавки от 1 до 3% в зависимости от требований к сроку службы изделия.

Продолжение таблицы 4

Наименование добавки	Описание добавки	Особенности добавления, разложения
		Период разложения материала с внесенной добавкой» от нескольких месяцев до нескольких лет. При разложении образуются CO <sub>2</sub> , воду и гумус.
<p>RENATURA Производитель NOR-X Industry</p>	<p>«Гранулы размером 2,0 – 3,2 мм. Содержит уникальный ингредиент на основе железа. Используется в основном для биоразложения полиолефинов»</p>	<p>«Вводится на стадии подачи основного материала в объеме 1 – 2 % от общего веса.  Не требуют изменения технологического процесса при производстве. Не меняет свойств конечного продукта. Термостойкость добавок порядка 300° С» [6].</p>
<p>Reverte™ Производитель Wells Plastics Ltd</p>	<p>«Гранулы размером 2,0 – 3,2 мм, содержащие продеграданты из ионов металла для придания основному полимеру фото- и терморазлагаемости. Содержат усилитель биоразложения второго этапа, на котором используется модификатор скорости реакции для управления иницированием и сроками оксобиоразложения» [7].</p>	<p>Вводится на стадии подачи основного материала в объеме 1 – 2 % от общего веса.  Не требуют изменения технологического процесса при производстве. Не меняет свойств конечного продукта. Термостойкость добавок порядка 300° С»</p>

Продолжение таблицы 4

Наименование добавки	Описание добавки	Особенности добавления, разложения
P-Life Производитель P-Life Japan Inc	Смесь катализаторов на основе жирных кислот специальной собственной рецептуры компании.	Содержание в основном полимере (ПЭ или ПП): от 0,3 % до 1 %. Возможно смешивание с гранулами ПМ непосредственно на этапе переработки».
OX5854 Производитель TOSAF	«Основа для ее производства являются полисахариды	Добавка вводится в соотношении 2–8 % от общей массы полимера. Для разложения в течение месяца необходимо УФ-облучение, условия высокой влажности и температура до 90°C.
Add flex HE01010 FF Производитель ADD-X BIOTECH	Представлена в четырех классах для полимеров различного назначения	При вводе 1,5 % добавки уже через 140 часов наблюдается самопроизвольное разложение пленки ПВД, нагретой до 60°C С. При вводе 3 % - эффект тот же. При вводе 6 % через 100 часов и при температуре 60°C самопроизвольное разложение составляет 50 %
TDPA (DCP-128) Производитель EPI Environmental Technologies Inc. (EPI Group)	Гранулы размеров 2 – 3 мм. Используется при производстве биоразлагаемой упаковки из ПЭВД, ЛПЭВД, ПЭНД	Способствуют снижению до определенного уровня молекулярного веса пластика под воздействием ультрафиолетового излучения и окисления, после чего начинается процесс его биологического разложения».

Продолжение таблицы 4

Наименование добавки	Описание добавки	Особенности добавления, разложения
<p>UV degradable: PDQ-H (ПНД) и PDQ-M (ПВД)                      Производитель                      БиоЭкоТехнология</p>	<p>Гранулы размеров 2 – 3 мм. Используются при изготовлении ПЭНД, ПЭВД с определенным сроком биоразложения</p>	<p>Под воздействием УФ-излучения и окислительных процессов происходит снижение молекулярного веса пластика. После того, как молекулярная масса снижается до определенного уровня, начинается процесс биологического разложения.                      Добавка вводится в объеме 1 – 5 % по весу; за счет изменений процента введения позволяют регулировать скорость оксо-биоразложения. Не требуют специального оборудования и изменений технологических режимов.</p>
<p>Серия добавок британской компании CPI Card Group”</p>	<p>Биоразлагающиеся добавки для ПВХ</p>	<p>Период разложения составляет от шести месяцев до пяти лет. Данный продукт имеет те же рабочие характеристики, что и жесткий ПВХ и может использоваться в производстве ПВХ-продукции</p>

### **1.3 Технологический процесс производства упаковочных материалов с биодобавками**

#### **1.3.1 Сырье для производства упаковки из биоразлагаемого полиэтилена**

Для производства упаковочных материалов применяются полимерные гранулы. В зависимости от назначения упаковки сырье классифицируется:

– полиэтилен низкого давления (ПЭНД) – обладает довольно высокой прочностью на разрыв, поэтому выдерживают существенные весовые нагрузки. Используется для сыпучих, сухих продуктов. Полиэтилен низкого давления (высокой плотности) имеет температура плавления 124°–132°С, это ограничивает выбор вводимых добавок и наполнителей в состав полимера.

– полиэтилен высокого давления (ПЭВД) – материал имеет разветвленное молекулярное строение. Благодаря этому полиэтиленовое сырье отличается низкой плотностью и высокой пластичностью. Применяется с целью упаковывания пищевых товаров. Полиэтилен высокого давления (низкой плотности) имеет температуру плавления 103°–110°С, которая является оптимальной, так как при данной температуре вводимые наполнители и добавки не подвержены разрушению.

Рассмотрим биоразлагаемые полимеры, которые нашли распространение в мире.

«Основное направление создания биоразлагаемых полимерных материалов – синтез новых полимеров, которые бы обладали способностью разрушаться под действием биологических факторов. В этом направлении создано свыше 70 новых полимеров. Наибольшее распространение получили поликапролактон, полилактиды (ПЛА) и полигидроксиалканоаты (ПГА)» [6].

«Поликапролактон - биоразлагаемый полиэфир, мономером которого является  $\epsilon$ -капролактон (рисунок 5), получаемый из нефтепродуктов. Как правило, данный полимер используют для изготовления композиционных биоразлагаемых материалов с крахмалом. Возможно использование капролактона в качестве пластификатора для поливинилхлорида. Использование полимера в чистом виде ограничено по причине низкой температуры плавления ( $60^{\circ}\text{C}$ ) и низких механических характеристик.

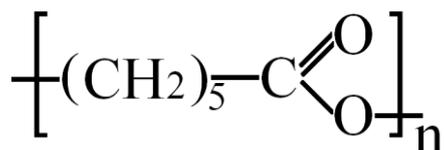


Рисунок 5 – Поликапролактон

В последнее время на рынке все чаще появляются так называемые оксобiorазлагаемые добавки к полимерам. Они вводятся в количестве 1% к массе полимера, эти добавки инициируют механизм радикально-цепного окисления макромолекул полимера. В результате контакта с кислородом воздуха данный материал фрагментируется на мелкие части. Обычно в таких добавках используются соли металлов переменной валентности (кобальта, железа, марганца, меди). Однако фрагментация крупных пленок на мелкие не имеет прямой корреляции с их биоразложением в почве [4]. Согласно исследованиям, проводимым с полиуретаном, показатели плодородности почвы при внесении в нее данного полимера снижаются, к тому же это приводит к увеличению концентрации в почве патогенных микроорганизмов [8].

Полилактид - термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота (рисунок 6). Сырьем для производства служат возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза и сахарный тростник.

Существует два способа синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты полимеризация лактида» [6].

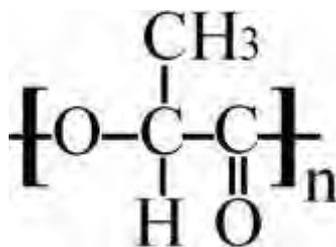
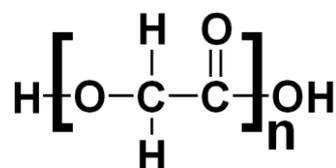


Рисунок 6 – Полилактид

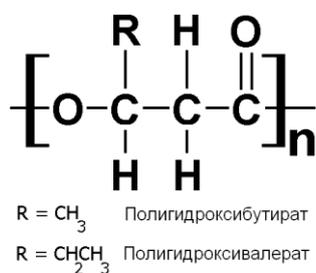
«Данные материалы нашли применение в медицине, для изготовления саморассасывающихся нитей и штифтов. Однако этот полимер является слишком дорогим, чтобы использовать его для упаковки, несмотря на то, что стоимость полилактида снижается, на момент написания данной работы, он был в 10 раз дороже полиэтилена. К тому же в некоторых работах отмечается, что процесс его биодеструкции в грунте начинается при температуре выше 60°C [9], что практически недостижимо в условиях российского климата.

Полигликолид (рисунок 7) – биоразлагаемый термопластичный высококристаллический (ст. крист. 80%) полиэфир, получаемый поликонденсацией или полимеризацией с раскрытием цикла из гликолевой кислоты. Из этого полимера изготавливают биологически рассасывающиеся шовные нити, штифты, пластинки, шпильки, иглы, заменители костей. По сравнению с полилактидом, мономерное звено полигликолида не содержит метильную группу, что приводит к увлечению температуры плавления (225-230°C) относительно полилактида (150-160°C)» [6].



## Рисунок 7 – Полигликолид

«Полигидроксиалканоаты – полимеры гидроксипроизводных алкановых кислот (масляной, валериановой и др.). Наиболее распространенными представителями данного класса полимеров являются полигидроксибутират (ПГБ) и полигидроксивалерат (ПГВ) (рисунок 8). К недостаткам данных материалов относятся сложность их переработки в пленки и их высокая стоимость по сравнению с традиционными полиолефинами.



## Рисунок 8 – Полигидроксиалканоаты

Известно об использовании поликапроамида (полиамида 6) для изготовления биоразлагаемых шовных нитей медицинского назначения. Мономерное звено (рисунок 9) данного полимера близко по составу элементарному звену полипептидной цепи, поэтому в теле человека он расщепляется с помощью тех же ферментов, что и белки. Наличие азота в мономерном звене оказывает существенное влияние на биоразлагаемость, поскольку микроорганизмам для формирования собственных белковых структур необходим азот. Относительно высокое водопоглощение (8- 12%) [10] также способствует его быстрой биодegradации [33].

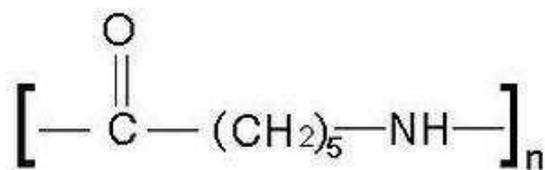


Рисунок 9 – Поликапроамид

Полидодеканамид (полиамид 12) – продукт полимеризации  $\square$ -додекалактама (рисунок 10), обладает более высокой ударопрочностью и более низким водопоглощением (1,7%) [11] по сравнению с поликапроамидом. Однако в силу малого водопоглощения полидодеканамид менее подвержен биодеструкции, чем поликапроамид» [6].

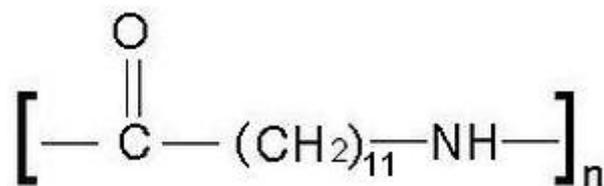


Рисунок 10 – Полидодеканамид

### 1.3.2 Добавка для биоразложения полиэтиленовых пакетов

В качестве добавки, которая будет способствовать процессу биоразложения, предлагается рассмотреть добавки, которые являются инициаторами радикальных реакций окисления при их введении в синтетические полимеры. Такими добавками выступают кобальт, церий, стеараты железа, а также карбоксилаты  $(\text{RCOO})_n\text{Me}$  металлов переходной валентности (Fe, Cu, Mn, Ni, Co).

Данные добавки позволяют осуществить фрагментацию изделий из полиэтилена после использования.

В производстве полиэтиленовых пакетов возможно использование биодобавки, которая основана на компоненте DCP128. Эта добавка предназначена для разложения полимеров. Данная добавка способствует распаду полимеров на протяжении 2-5 лет после установленного периода.

Изготовление добавки осуществляется известной фирмой EPI. Компонент DCP128 входит в состав полиэтилена и полипропилена, которые используются для производства упаковки. Такая упаковка является широко востребованной в 60 странах. Ее по достоинству оценили такие страны, как Великобритания, Греция, Италия, Франция, Бразилия и многими другими.

Механизм разложения добавки заключается в том, что вначале осуществляется окислительный процесс под влиянием ультрафиолета. Далее, следует биологическое размножение полимеров под воздействием микроорганизмов. Пакеты с биодобавкой превращаются в органику за короткий период времени исходя из степени интенсивности воздействия внешних факторов.

Окислительной деструкции подвергаются молекулы - полиолефины. Эти молекулы имеют уменьшенную молекулярную массу и имеют гидрофильную поверхность. Благодаря уменьшению массы молекулы от 300000 до 40000 осуществляется процесс разложения.

В добавке присутствуют переходные металлы. Они способствуют образованию свободных радикалов. Радикалы запускают формирование гидро- и пероксидов в виде карбоновых кислот, спиртов, эфиров. В дальнейшем эти компоненты и подвергаются биологическому разложению. По всей поверхности пленки в области разломов образуются споры грибов и бактерии. Антиоксидантов и прооксиданты предназначены для контроля над длительностью разложения. Индукционный период до распада макромолекул определяется антиоксидантами.

Катализатором окислительного процесса выступают прооксиданты. Они же принимают непосредственное участие в разложении полимеров. Ионы переходных металлов, содержащиеся в умеренной концентрации, являются нетоксичными прооксидантами. Этот компонент является неотъемлемым элементом различных продуктов природного происхождения. К примеру, переходные металлы можно встретить в довольно большом количестве в разнообразных пищевых продуктах и воде. Так, в мясной пище,

овошах и воде имеется в большом количестве железа. Рыба, зерновые продукты и орехи содержат кобальт. Магний встречается в чае, зеленых овощах, цельно зерновом хлебе. Большое содержание никеля приходится на орехи и овес [34].

После того как окислительный процесс завершен полиолефины больше не являются инертной массой. Они стали гидрофильными молекулами и теперь могут подвергаться интенсивному биологическому росту. Согласно проведенному тестированию по степени безопасности процесса разложения было выявлено, что оксобиоразлагаемые полимеры могут выступать в роли аэрата или удобрения для различных культур. Следовательно, биопакеты не требуют наличия специальных условий для проведения утилизации.

На рисунке 11 представлен процесса окисления пленки полиэтиленовой.

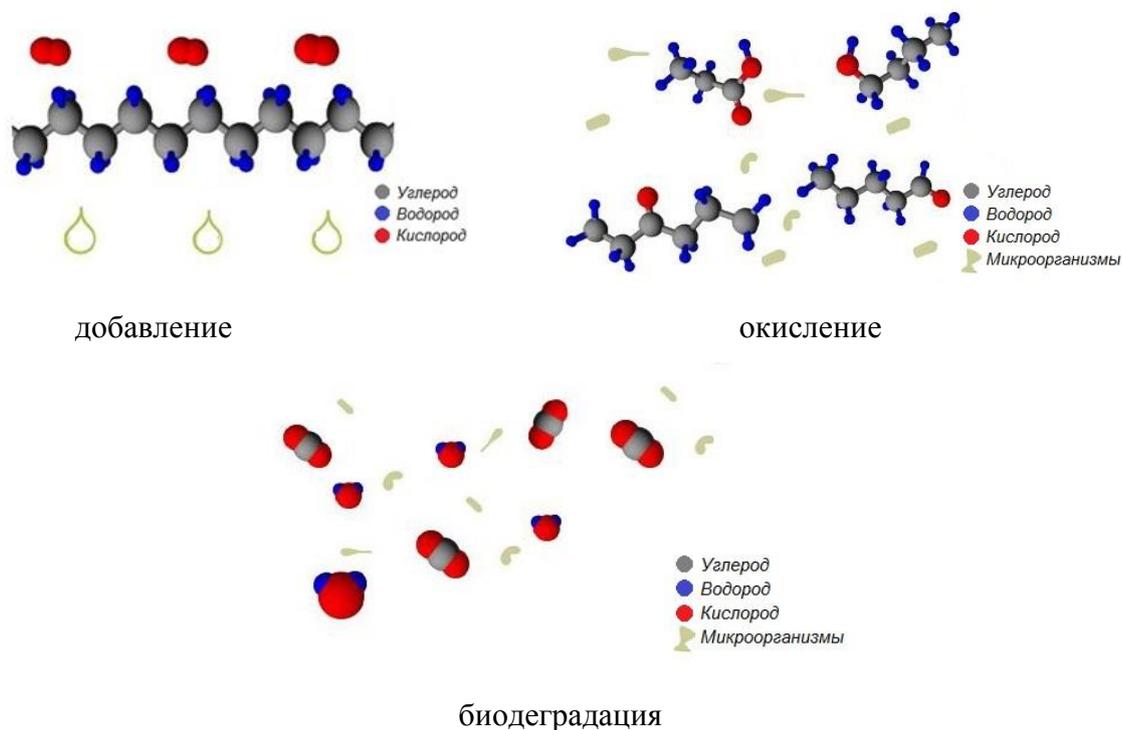


Рисунок 11 – Оксобиоразлагаемая добавка DCP128

Благодаря перекисному окислению, возникающему под влиянием

солнечных лучей и высокой температуры, происходит заметное уменьшение полимерных цепочек и развитие биологических продуктов окисления, которые характеризуются легким усвоением.

### **1.3.3 Технология производства биоразлагаемых полиэтиленовых пакетов**

Технологический процесс изготовления биоразлагаемых пакетов осуществляется на том же оборудовании, на котором производятся обычные полиэтиленовые пакеты. Рассмотрим технологию изготовления полиэтиленовых пакетов, которая состоит из последующих этапов:

- загрузка полимерных гранул внутрь экструдерного бункера. Одновременно вводятся необходимые добавки и концентраты. «Оттуда их подбирает шнек, двигая по зоне, где поддерживают температура на уровне 180-240°C. Во время движения гранулы греются, становясь, после плавки, однородной массой. Результатом этого процесса становится образование рукава пленки;
- охлаждение трубы полиэтилена, раскатывание ее валиками.
- Автоматическая разрезка рукава специальным ножом, для получения двух одинаковых полос;
- смотка в рулоны, отдельная упаковка обрезков (они пригодятся для вторичной переработки);
- отодвигание рулона оператором, после достижения им нужных параметров. Намотка нового рулона;
- нанесение рисунка, после разведения краски спиртом;
- окраска пакетов специальными валиками, воспроизводящими нужный контур, узор;
- повторное сматывание подсохшей пленки в рулоны;
- поступление рулона в пакетоделательный агрегат: здесь происходит формирование шаблонов, выделение складки дна;
- проделывание прессом отверстий в тех местах, где будут ручки;

- соединение термической сваркой краев;
- формирование готового товара партиями по 100 штук [8];
- проведение контроля качества с проверкой целостности застёжек, швов.

Процесс производства идет не самостоятельно, он целиком и полностью управляется компьютеризированной системой. Основной компьютер является центром, управляющим каждым элементом линии, агрегатом и машиной» [8].

Весь процесс проходит под контролем оператора, который использует компьютер, позволяющий:

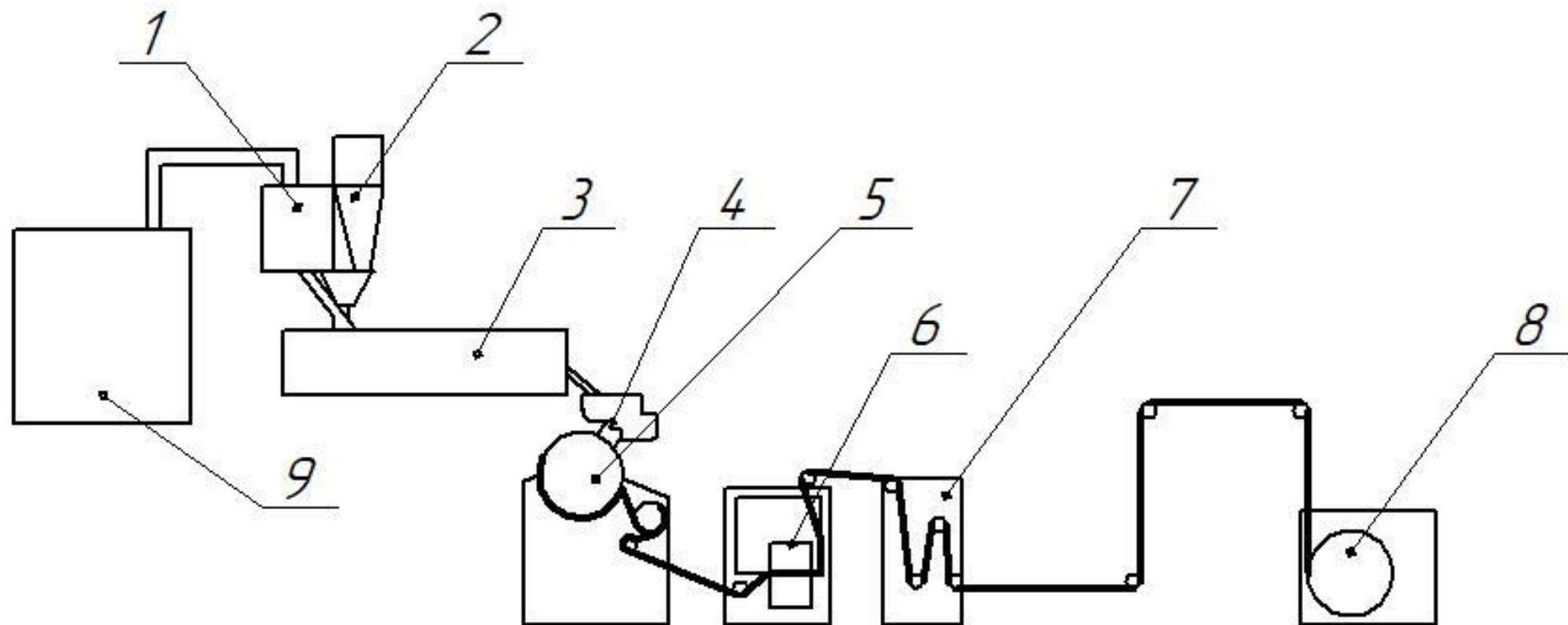
- руководить пуском, скоростью продвижения линии, выключением системы;
- контролировать массы сырья, что подается внутрь экструдеров;
- учитывать скорости работы агрегата, необходимой для поддержания правильного пропуска продукции;
- управлять температурой всех зон и материалов;
- контролировать по натяжению полиэтиленового полотна;
- хранить все рецептуры, результаты их анализа;
- сохранять оперативные данные;
- управлять сигнализационной системой.

#### **1.3.4 Оборудование для производства полиэтиленовых пакетов**

Производственная линия по изготовлению полиэтиленовых пакетов (рисунок 12) состоит из следующих устройств:

- податчик материала – забирает полиэтиленовый гранулы из емкости в экструдер;
- экструдер – аппарат, что преобразует сырьевые гранулы в полиэтиленовую пленку, раздувая их снизу-вверх (за час производится порядка 40 кг сырья);

- формующая головка – происходит соединение потоков полимерного материала;
- станция предварительной обработки;



1 – подача материала, 2 – механизм обратного хода, 3 – экструдер, 4 – формующая головка, 5 – охлаждающий барабан, 6 – измеритель толщины, 7 – станция предварительной обработки, 8 – намотчик, 9 – емкость с полиэтиленовыми гранулами

Рисунок 12 – Технологическая линия по изготовлению полиэтиленовых пакетов

- узел протяжки;
- намотчик.

Также дополнительно линия может оснащаться следующим видом оборудования:

- «флексопечатный станок: применяется для создания логотипов, рисунков, разного рода изображений;
- машина, изготавливающая упаковочные зажимы;
- многофункциональный агрегат, изготавливающий пакеты: он состоит из вырубного прессы, сенсора на фотоэлементах, конвейера, термоигл» [10].

Применение технологической линии имеет «положительные качества:

- высокие мощности производства;
- безопасность всех циклов;
- гибкость, необходимая для выпуска пакетов разных параметров;
- надежность каждой составляющей конструкции;
- соотношение эксплуатационных расходов, трудозатрат с качеством выпускаемого товара.

Подобные агрегаты отличаются друг от друга согласно принципам создания тех или иных видов мешков. Весь цикл заключается в разматывании пленочного рулона в сторону зоны станка. Там происходят операции деформирования пленки (сварка, резка, высекание).

- флексопечатный станок: применяется для создания логотипов, рисунков, разного рода изображений;
- машина, изготавливающая упаковочные зажимы;
- многофункциональный агрегат, изготавливающий пакеты: он состоит из вырубного прессы, сенсора на фотоэлементах, конвейера, термоигл» [10].

Экструдер (рисунок 13) SD-55 – стационарная комбинированная автоматическая электромеханическая установка непрерывного действия,

предназначенная для эксплуатации на малых или средних предприятиях. В таблице 5 приложены технические характеристики данного оборудования



Рисунок 13 – Экструдер

Таблица 5 – Технические характеристики экструдера SD-55

Наименование характеристики	Значение
Минимальная толщина пленки (мм)	0,0015
Максимальная толщина пленки (мм)	0,06
Материал пленки	полиэтилен
Диаметр шнека (мм)	55
Производительность (кг в час)	15-35
Ширина пленки (мм)	100-400
Максимальная производительность (кг в час)	35
Тип исполнения	Мобильное
Диаметр винта (шнека) (мм)	φ55
Соотношение шнека (L / D)	28:1
Мощность двигателя (кВт)	7,5
Мощность нагревательного элемента (кВт)	12
Размеры (мм)	5000×2000×3300
Вес (кг)	1900

### 1.3.5 Патентный поиск эффективных способов получения биоразлагаемых полиэтиленов

Для того, чтобы изучить существующие технологии получения биоразлагаемых полиэтиленов, был проведен патентный поиск в данной области исследования. В таблице 6 представлены полученные результаты по поиску изобретений и полезных моделей.

Таблица 6 – Результаты патентного поиска

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Способ получения биоразлагаемой композиционной пленки	RU 2663119 C1	Татьяна Викторовна Шевченко Юлия Владиславовна Устинова Татьяна Владимировна Борисенко Екатерина Дмитриевна Мельникова	«Изобретение относится к способу получения биоразлагаемых композиционных материалов, выполненных на основе полимеров и используемых высокопористые алюмосиликатные микросферы, пропитанные сахарным сиропом или патокой. Полимерную композицию получают методом каландрирования с использованием высокопористых алюмосиликатных микросфер, пропитанных сахарным сиропом или патокой, в массовом использовании 2: 3 соответственно, которые добавляются с целью улучшения биоразлагаемых свойств полимерного материала» [12]

Продолжение таблицы 6

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции	RU 2570905 C1	Любовь Сергеевна Дышлюк Дарья Дмитриевна Белова Ольга Олеговна Бабич Александр Юрьевич Просеков Константин Валерьевич Карчин Людмила Константиновна Асякина	«Изобретение относится к производству биоразлагаемых композиций, предназначенных для создания пленок и различных тароупаковочных изделий, способных к биodeградации под воздействием природных факторов. При производстве композиции смешивают полиэтилен, крахмал и технологические добавки, в качестве которых используют гидроксипропилметилцеллюлозу и глицерин. Стабилизирующие свойства, высокая водостойкость и пониженная миграция пластификатора из изделий в процессе эксплуатации» [13]
Способ получения биоразлагаемой пленки	RU 2672359 C1	Мельникова Екатерина Дмитриевна (RU) Устинова Юлия Владиславовна (RU)	«Изобретение относится к технологии, используемой в производстве пленочных полимерных материалов различного назначения, а именно к способу получения композиционных биоразлагаемых пленок. Биоразлагаемую пленку получают методом» [14]

Продолжение таблицы 6

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
		Шевченко Татьяна Викторовна (RU)	«горячего каландрирования двух пленок, выполненных из полиэтилена, между которыми помещен высокоактивный и высокопористый уголь, пропитанный легко усвояемым углеводным материалом – патокой. Изобретение позволяет повысить деформационную прочность биоразлагаемой пленки, содержащей внутри себя питательные материалы для жизнедеятельности микроорганизмов, и ускорить биоразложение пленки в почве и на свалках» [14]
Способ получения биоразлагаемой пленки на основе хитозана и крахмала для медицины	RU 2 656 502 С1	Фадеева Инна Вилоровна (RU) Трофимчук Елена Сергеевна (RU) Рогаткина Екатерина Владимировна (RU)	«Изобретение относится к способу получения биоразлагаемой пленки, содержащей крахмал и хитозан, для использования в фармацевтике, медицине, ветеринарии, пищевой или косметической промышленности. Способ получения биоразлагаемой пленки на основе хитозана и крахмала для медицины включает приготовление» [15]

Продолжение таблицы 6

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
		<p>Фомин Александр Сергеевич (RU) Баринов Сергей Миронович (RU)</p>	<p>«раствора хитозана в 2%-ной уксусной кислоте и водного раствора крахмала, смешивание растворов, формование пленки, сушку, обработку водным раствором аммиака Технический результат - уменьшение растворимости биоразлагаемой пленки и сохранение ее целостности в физиологическом растворе в течение 5-7 суток, в 0,9%-ном водном растворе хлорида натрия с ТРИС-буфером – в течение 20 суток» [15]</p>
<p>Биоразлагаемая термопластичная композиция</p>	<p>RU 2 473 578 С1</p>	<p>Пантюхов Петр Васильевич (RU)</p>	<p>«Изобретение относится к биоразлагаемой термопластичной композиции для создания материалов и изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях. Биоразлагаемая термопластичная композиция включает лигноцеллюлозный наполнитель, связующий агент и полиэтилен в качестве полимерной основы. Связующий агент представляет» [16].</p>

Продолжение таблицы 6

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
			<p>«собой сополимер этилена и винилацетата. В качестве лигноцеллюлозного наполнителя используют дешевые, не представляющие пищевой и кормовой ценности отходы технологических производств и природные материалы, выбранные из костры льняной, лузги подсолнечника, лигносульфоната натрия, листвы, соломы. Композиция характеризуется высокой способностью к биоразложению и соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки с использованием традиционных процессов и оборудования» [16].</p>

Изучение патентов позволяет сделать вывод, что в зависимости от отрасли последующего применения биоразлагаемого полиэтилена требуется применение различных технологий введения добавок и подбора добавки под конкретный конечный продукт.

## 1.4 Процесс биодеструкции полимеров

Основным условием для биоразложения полиэтилена является увеличение удельной площади его поверхности. Это обеспечивается внедрением наполнителей, вспениванием, перфорацией. Нами рассматривается процесс введения биоразлагаемой добавки, которая под воздействие давления и температуры расплавляется совместно с гранулами полиэтилена и образуется единый материал. Для придания необходимой формы и цвета вводят концентраты.

### Механизмы биодegradации синтетических полимеров

Дegradация (от лат. *Degradatio* – понижение) – постепенное ухудшение; снижение или утрата положительных качеств, упадок, вырождение [19]. Результатом деградации полимерных материалов является снижение их механических свойств. Известно 5 способов деградации: «синтетических полимеров, в зависимости от внешних факторов:

- Фотодеградация в результате воздействия солнечного света.
- Окисление химическими реагентами.
- Термическая деградация при нагревании.
- Механическая деградация при механическом воздействии.
- Биодegradация микроорганизмами» [20].

Биодegradация «является химической реакцией деструкции, катализатором которой являются ферменты и метаболиты микроорганизмов. В зависимости от наличия свободного кислорода в системе, различают аэробную и анаэробную биодegradацию. В аэробных условиях продуктами биодegradации являются углекислый газ, вода, углеводородные остатки, углеводородная биомасса, соли. В анаэробных условиях продукты реакции такие же, как и в аэробных, но помимо них выделяется также метан. При погружении образцов в грунт, доступ кислорода не исключен, но ограничен, поэтому возможно выделение небольшого количества метана. Не все микроорганизмы способны

разрушать полимеры, поскольку они должны продуцировать именно те ферменты или метаболиты, которые способны инициировать реакцию деполимеризации конкретного полимера. Получившиеся в результате деполимеризации моно- и олигомеры под действием ферментов должны подвергаться минерализации» [21].

«Процесс биodeградации синтетических полимеров состоит из двух стадий: деполимеризации и минерализации остатков. Некоторые внеклеточные ферменты способны разрушать макроцепи, инициируя реакцию деполимеризации. Эндоферменты способны стохастически разрушать внутренние связи в полимерах. Экзоферменты последовательно разрушают главные макроцепи на моно- и олигомерные фрагменты. Полученные низкомолекулярные фрагменты подвергаются дальнейшей минерализации внутриклеточными ферментами с образованием конечных продуктов (углекислый газ, вода, соли, метан).

Существуют два механизма биodeградации полимеров:

- Биологический гидролиз.
- Биологическое окисление.

Биологический гидролиз происходит под действием специальных ферментов, в зависимости от типа гидролизуемой связи выделяют различные типы ферментов. Общее название ферментов, разрушающих полимерные цепи – деполимеразы. Продукты биологического гидролиза аналогичны соответствующим продуктам химического гидролиза, различие заключается лишь в типе катализатора.

Окислению углеводородные полимеры начинают подвергаться при переработке, образуя при этом гидроперекиси, количество которых влияет на скорость термо- и фотоокисления во время последующего использования. Радикальные механизмы, участвующие в процессах термо- и фотоокисления схожи. Распад гидроперекиси на радикалы вызывает размножение кинетических цепей окисления. Гидроперекиси играют ключевую роль в

радикальных процессах окисления синтетических полимеров. Механизм инициированного окисления полимеров приведен ниже» [21].



«Биологическое окисление может происходить без присутствия ферментов. Метаболитами грибов бурой гнили являются перекись водорода, а также активные формы железа ( $\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{Fe}_3^+$ ), помимо этого, многие грибы могут выделять перекись эргостерола [23]. Известно, что эти метаболиты инициируют реакцию деполимеризации целлюлозы при гниении древесины [24]. Помимо этого, данные вещества являются инициаторами радикального окисления синтетических полимеров, поэтому возможна совместная утилизация целлюлозосодержащих и полимерных отходов.

Биологический гидролиз и биологическое окисление – два деструктивных процесса, которые действуют совместно с синергетическим эффектом, поэтому их обычно рассматривают в комплексе, применяя общий термин – биodeградация.

Первая стадия биоповреждения синтетического полимера начинается при адсорбции микроорганизмов на его поверхности. Вторая стадия биоповреждения может идти по двум путям, в зависимости от химического состава мономерного звена полимера. В первом случае происходит утилизация полимера, который является основным источником питания для микроорганизмов, что влечет к изменению морфологии поверхности (изменение оптических и адгезионных свойств). При таком типе поражения материала биоразлагаемость косвенно определяют по массе микробиоты, образовавшейся на поверхности. На рис. 7 представлены кинетические кривые роста биомассы микромицет на поверхности различных полимеров [35]. Видно, что самый высокий показатель биоразлагаемости у природного полимера – целлюлозы,

намного ниже у синтетических полимеров, мономерное звено которых содержит кислород (ПММА и ПЭТФ), а самой низкой биоразлагаемостью обладают карбоцепные синтетические полимеры (ПЭ и ПТФЭ)» [25].

«Во втором случае деструкция полимерного материала происходит под действием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов – метаболитов, которые разрушают образец по всему объему, что приводит к снижению механических и диэлектрических свойств.

Величина адгезии микроорганизмов на поверхности полимера определяет кинетические параметры дальнейших процессов биодеструкции. Существуют способы определения грибостойкости полимеров, которые заключаются в определении адгезии микроорганизмов на поверхности материала. Величина адгезии зависит от отношения материала к воде, чем более гидрофильный материал, тем выше адгезия конидий к нему (рис. 8). Так, например, биостойкость гидрофильного целлофана составляет  $0,5 \times 10^6$  с $\times$ см<sup>2</sup>/дин $\times$ мкг, а биостойкость  $0,4 \times 10^{11}$  с $\times$ см<sup>2</sup>/дин $\times$ мкг, т.е. разница по биостойкости между целлофаном и полиэтиленом составляет 5 порядков. Также, данная величина зависит от температуры, сила адгезии возрастает с уменьшением температуры» [17].

В таблице 7 представлены существующие методы исследования материалов на биоразлагаемость.

Таблица 7 – Методы исследования материалов на биоразлагаемость

Наименование метода	Сущность метода
Метод Штурма	Определение количества углекислого газа, выделившегося в процессе биодеградаци
Bodis	Поглощение кислорода в твердой среде в течение 117 дней
Анаэробный	Анаэробный тест в течение 58 дней
Свободное пространство 25/50°C	Закрытый сосуд при 25/50 <sup>0</sup> С в течение 48 дней

Модельный тест в компосте	Оценка распада упаковочных материалов при определенных условиях компостирования в течение 84 дней
---------------------------	---

Продолжение таблицы 7

Наименование метода	Сущность метода
Лабораторный почвенный тест	Тест на восстановленной почве в лаборатории в течение 84 дней.
Компост	Компостирование в лабораторных условиях в течение 50 дней
Сельскохозяйственный почвенный тест	Погружение образцов в реальную сельскохозяйственную почву в течение 220/330 дней
Тест на энзимах	Разрушение материала с помощью ферментов

Указанные методы помогают установить возможность применения биоразлагаемых полимеров в той или иной области.

#### Выводы к главе 1

Проведен анализ видов упаковочных материалов, объемов их образования и способов утилизации. Выявлено, что чаще всего упаковочные материалы из полимеров подвергаются сжиганию или захоронению, что наносит вред окружающей среде. Для решения данной проблемы во всем мире разрабатываются технологии, позволяющие производить биоразлагаемые полимеры. Биоразложение достигается за счет введения в состав полимеров определенных добавок.

Изучены процессы биодеструкции полимеров, протекающие по разным путям в зависимости от компонентного состава исходного материала.

Рассмотрена технология производства биоразлагаемых полиэтиленовых, из которой следует, что модернизация линии по производству обычных полиэтиленовых пакетов не требуется.



## Глава 2 Разработка эффективного способа переработки отходов пленки полиэтиленовой

### 2.1 Существующая схема переработки полиэтиленовой пленки на примере ООО «ЭкоРесурсПоволжье»

На переработку в производственный корпус (рисунок 14) поступает следующее полимерное сырье:

- Отходы ПВД, ПНД, вышедшие из употребления (пленочные изделия).
- Отходы ПВД, ПНД производства пленок, бракованных пленочных изделий, обрезков пленки и т.д.
- Отходы ПВД, ПНД, ПП вышедшие из употребления (литьевые, экструзионные и выдувные изделия).
- Промышленные отходы ПП, ПС, ПЭТФ, ПА, ПФЛ, ПВХ, ПК, АБС/ПК, ПММА, АБС/ПММА.

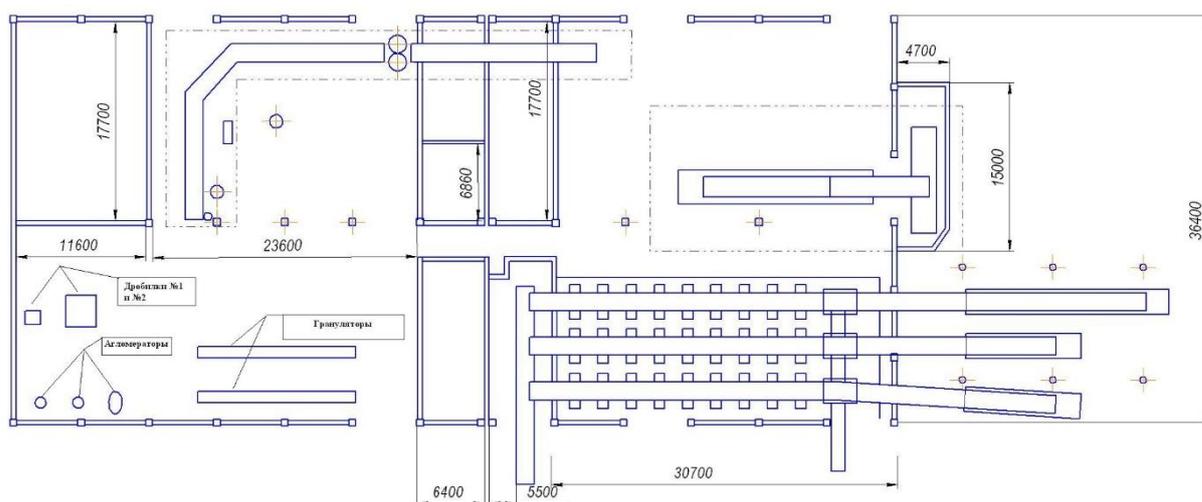


Рисунок 14 – Схема производственного корпуса ООО«ЭкоРесурсПоволжье»

Технологический процесс переработки поступающей пленки полиэтиленовой (рисунок 15) разбит на следующие этапы:

- Приём и взвешивание сырья (погрузчик, весы).
- Сортировка полимерных отходов (стационарный нож).
- Взвешивание (весы).
- Дробление полимеров (дробилка, агрегат сухой очистки).
- Очистка дробилки и агрегата сухой очистки.
- Агломерирование полимеров (агломератор однороторный АПР 30 (№1, №2), агломератор двухроторный АПР 30х2).
- Чистка оборудования.
- Гранулирование полимеров (гранулятор HSSJ-90, линия гранулирования вторичной пластмассы).
- Взвешивание гранулированных полимеров (весы).
- Контроль качества (шкаф сушильный, весы).
- Отгрузка (погрузчик, весы).



Рисунок 15 – Технологический процесс переработки отходов полиэтилена

На выходе получают гранулы ПЭВД или ПЭНД в зависимости от первоначально загруженного материала на переработку.

## **2.2 Предложение технологии получения биоразлагаемой полиэтиленовой пленки**

На сегодняшний день основным способом переработки полиэтиленовой пленки (вторичных гранул) «является экструзионные метод – плоскощелевая экструзия, позволяющая изготавливать плоские пленки, а также рукавных пленок путем раздува. Данный метод основан на формировании заготовок требуемой формы из расплава полимера с последующим его охлаждением и фиксацией формы. Экструзия обеспечивает переход полиэтиленовых гранул в высокоэластичное состояние без термической деструкции.

Данный способ имеет следующие преимущества:

- возможность получения пленок, имеющих «сбалансированные» показатели механических свойств в продольном и поперечном направлениях;
- незначительная, по сравнению с пленками, получаемыми плоскощелевой экструзией, склонность рукавных пленок к расщеплению на продольные полосы при ударных нагрузках;
- возможность получения двуосно-ориентированных пленок, которые могут применяться в качестве термоусадочного упаковочного материала;
- возможность получения более прочной пленки при той же толщине и используемом материале, чем при плоскощелевой экструзии;
- удобство применения полученной пленки для изготовления мешков;
- низкая отходность производства благодаря исключению операции по обрезке кромок;
- возможность на головках сравнительно малых размеров получать пленки большой ширины» [7].

Но также существуют и недостатки:

- сравнительная сложность используемой оснастки;
- склонность пленки к складкообразованию;
- меньшая прозрачность пленки».

Рассматриваемый метод экструзии с применением раздува полиэтилена позволяет получать пленки с толщиной 5 – 50 мкм, шириной 50 – 2400 мм.

«Основными стадиями технологического процесса являются подготовка сырья, пластикация полимера, формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование рукава (пузыря), его охлаждение и складывание в полотно, контроль качества пленки (рисунок 16).

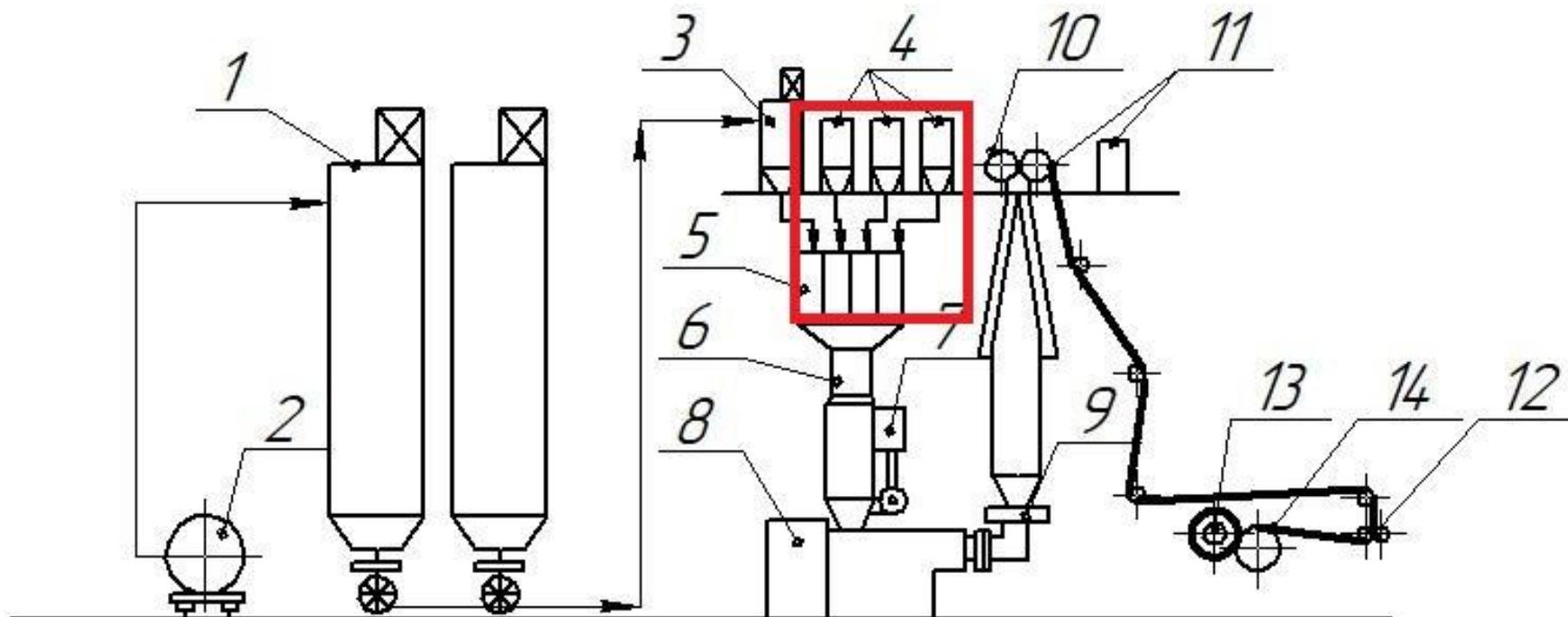
Подготовительные операции включают разгрузку и сушку полимера, и смешение его гранул с добавками – красителем и модифицирующими добавками, в нашем случае, внесение биоразлагаемой добавки.

Гранулированный полиэтилен из емкостей (1) централизованным пневмотранспортом поступает в промежуточные емкости (3) объемом 3÷5 м<sup>3</sup>, устанавливаемые на технологических площадках над бункерами экструзионных агрегатов. Из этих емкостей порциями сырье через дозирующее устройство (5) и магнитный уловитель металлических частиц (6) поступает в бункер экструдера (8).

Вместо крышки бункер экструдера затянут тканью во избежание сброса полимерной пыли в помещение. Бункер экструдера имеет увеличенный объем (0,5 м<sup>3</sup>) и к нему подсоединен вентилятор и электрообогреватель воздуха, предназначенный для подсушки и подогрева гранул полиэтилена. Устройство подогрева обеспечивает нагрев гранул до 60 °С.

Для ввода в сырье добавки на этой же технологической площадке предусмотрены промежуточные емкости (4) объемом около 0,5 м<sup>3</sup>. Это обеспечивает равномерное распределение биоразлагаемой добавки в среде полиэтиленовых гранул» [6].





«1 – емкости для хранения сырья; 2 – цистерна; 3 – промежуточная емкость для полиэтилена; 4 – промежуточные емкости для добавок; 5 – устройство для дозирования 4-х компонентов; 6 – прибор для обнаружения металлических частиц; 7- устройство для подсушки и подогрева гранул; 8 – экструдер; 9 -головка; 10 – приемно – тянущее устройство; 11 – прибор для активации поверхности пленки; 12 – режущее устройство; 13 – намоточные устройства; устройство для снятия статического электричества» [18].

Рисунок 16 – Технологическая схема производства полиэтиленовой пленки

«Пластикация полимера. Материальный цилиндр обычно имеет 4 зоны обогрева, причем температура должна регулироваться с точностью  $\pm(1\div1,5)^\circ\text{C}$ . Температура по зонам цилиндра приведена в таблице 8.

Таблица 8 – Температурный режим переработки ПЭ марки 15803-020

Марка ПЭВД	ПТР, г/10 мин	Температура по зонам							
		Экструдер				Фильтр	Переходник	головка	
		1	2	3	4			1	2
15803-020	2	110	120	130	140	140	145	150	155

Гранулы полимера захватываются вращающимся шнеком диаметром 45 мм и перемещаются вдоль оси материального цилиндра по винтовому каналу шнека. В процессе перемещения вдоль цилиндра полиэтилен разогревается за счет трения, а также за счет подвода тепла от обогревателей экструдера.

В загрузочной зоне цилиндра экструдера установлена нарезная втулка, которая обеспечивает лучший захват гранул полимера шнеком.

Зона загрузки экструдера охлаждается водой для того, чтобы не допустить преждевременного плавления полимера и засорения им загрузочного отверстия.

Шнек сжимает, перемешивает и выдавливает расплав через решетник с пакетом фильтрующих сеток. Сетки предотвращают попадание крупных загрязнений и непроплавов в пленку. Пакет фильтрующих сеток заменяется при возрастании давления расплава перед фильтром до 300÷320 бар. Для осуществления замены необходима полная остановка экструдера.

Следует учитывать, что процесс продвижения материала вдоль цилиндра сопровождается выделением тепла за счет механической работы, поэтому возможен перегрев расплава по сравнению с заданием» [11].

«Формование рукавной заготовки происходит в рукавной головке (9), в которую поток расплава полимера поступает из экструдера и затем выдавливается из кольцевого оформляющего зазора. С этой целью используют угловые прямоточные головки с диаметром кольцевого зазора 100, 150 или 200 мм. Для калибровки щелевого зазора и регулирования толщины пленки предусмотрены специальные центрующие болты. Головка, как правило, конструктивно тяжела в разборке, поэтому для чистки экструзионной щели используют специальный скребок, изготовленный из алюминия, латуни или титана. При невозможности очистки головки с помощью скребка для увеличения зазора в зоне загрязнения и улучшения доступа к щели подвижное наружное кольцо сдвигают в сторону.

«Головка разделена на независимые зоны обогрева, которые нагреваются с помощью электронагревателей. Подвод расплава внутрь головки осуществляется посредством центрального канала и радиальной распределительной системы к заходам канавок спирального распределителя. Потoki расплава текут одновременно по спиральной траектории и через гребень спирали, благодаря чему смежные потоки накладываются друг на друга, предотвращая образование спаек. Итоговый кольцевой поток выходит наружу вверх по зазору между наружным и дроновым фильерными кольцами» [26].

«Раздув заготовки и образование пузыря. Выходящая из кольцевой экструзионной головки исходная рукавная заготовка непрерывно формируется (раздувается) в рукавную пленку за счет избыточного давления воздуха, находящегося в замкнутой полости рукава, образованной сомкнутыми валками тянущего устройства. Воздух в полость исходной рукавной заготовки подается через центральное отверстие дорна экструзионной головки на стадии запуска технологического процесса при «заправке» рукава между валками тянущего устройства. Объем воздуха в полости рукава в течение реализации технологического процесса остается постоянным.

Выходящий из щелевого зазора расплав оформляют в виде пузыря, зажав верхнюю часть и завязав ее шнуром, который пропускают через приемные валы» [11].

«Охлаждение принимаемого вверх пузыря и его складывание в двухслойное полотно.

Для вытяжки рукава из зоны его формования используется механизм вытяжки (10), состоящий из двух валков, один из которых стальной, а второй, прижимной, имеет обрешиненную поверхность. Стальной валок устанавливается стационарно и вращается от электропривода. Скорость вращения регулируется бесступенчато с помощью частотного преобразователя. Обрешиненный валок прижимается к стальному валку с помощью пары пневмоцилиндров.

Поднимающееся вверх тепло от остывающего рукава затрудняет его охлаждение и переход полимера в твердое состояние. Для предотвращения слипания пленки в двухслойном полотне в зазоре между тянущими валками отводящего устройства она должна быть охлаждена до температуры на  $25\div 30$  °С ниже температуры размягчения перерабатываемого полимера.

Для охлаждения пленочного рукава над поверхностью головки установлено обдувочное кольцо. Подача воздуха осуществляется путем его забора вентилятором воздуходувки, нагнетания в ресивер, а из него по специальным шлангам – в обдувочное кольцо, положение которого можно регулировать по горизонтали. Внутри кольца имеется лабиринт для выравнивания потоков воздуха на выходе. Выход воздуха из кольца осуществляется через  $2\div 3$  щели – одна у самой выходной щели расплава, вторая – большего радиуса и закрыта наклонным пробивным ситом. Воздух, выходящий у начала рукава, может раскачивать и запласкивать пленку, поэтому его расход внимательно контролируют, либо, уменьшая общее количество поступающего на охлаждение воздуха с помощью шиберов у всоса воздуходувки, либо перераспределяя поток таким образом, чтобы большая

его часть выходила через большую выходную щель. Вторым способом более эффективен для рукавов большой ширины» [11].

«Для предотвращения самопроизвольных колебательных движений пузыря в касательном направлении применяют стабилизаторы различной конструкции, в том числе и охлаждающие в виде бандажей, концентричных геометрической оси формующего зазора головки.

Управление работой линии осуществляется специальным автоматическим пультом контроля управления, смонтированным в электрошкафу.

Окончательная обработка рукава. Наполненный воздухом рукав медленно по направляющим пластинам поднимают вверх в зазор между приемными валками. Отвердевшую часть рукава обрабатывают коронным разрядом (11) для увеличения адгезии к красителям, отрезают на специальном устройстве (12). Из тянущего устройства через систему отклоняющих валков рукавная пленка попадает на намоточное устройство (13), где наматывается на бобины в рулоны. Для предотвращения смещения торца рукава в процессе вытяжки используется устройство, обеспечивающее фиксацию рукава по вертикали. При намотке шпуля, надетая на внутренний стальной вал, катится по поверхности гуммированного приводного валка. Переход со шпули на шпулю осуществляют поперечной резкой ножом и перезаправкой конца пленки. намотка должна осуществляться при температуре не выше 60°C, так как в противном случае пленка может подвергаться деформации.

Возвратные отходы, такие, как обрезки рукава, брак измельчаются и добавляются к исходному сырью в количестве не более 5%, что допустимо для пленок толще 80 мкм, согласно ГОСТ 10354-82. При этом качество пленки должно отвечать всем требованиям НТД. Критерием для этого является внешний вид и физико-механические свойства пленки.

В целом, производство рукавной полиэтиленовой пленки методом экструзии с последующим раздувом может считаться малоотходным производством» [11].

На рисунке 17 представлена схема технологического процесса переработки пленки полиэтиленовой с учетом предлагаемой модернизации.

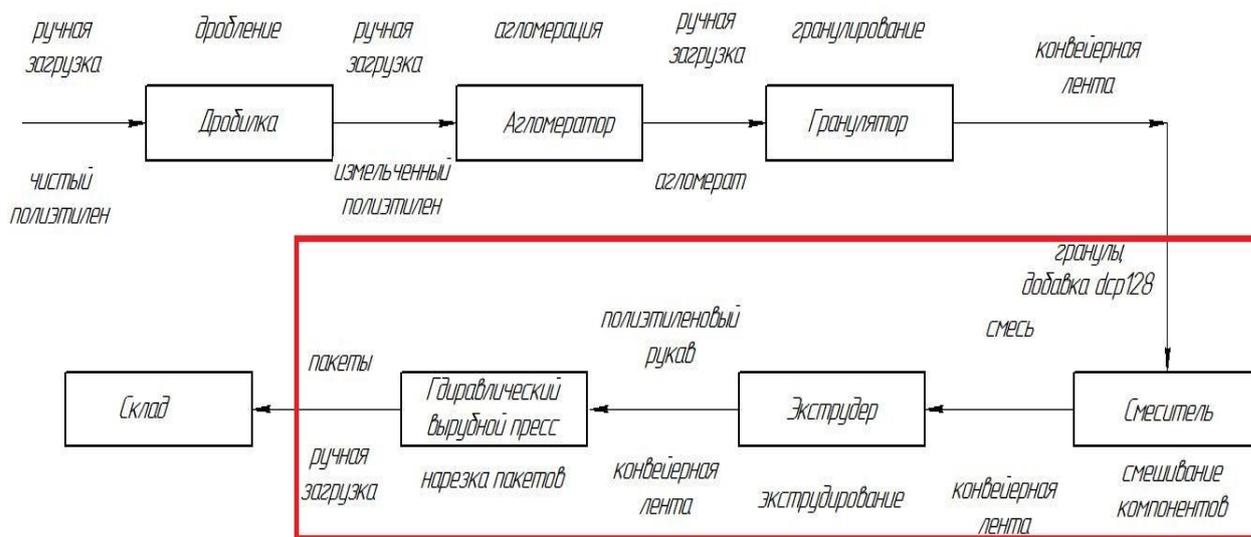


Рисунок 17 – Схема технологического процесса переработки пленки полиэтиленовой

При внедрении такой схема переработки использованной пленки полиэтиленовой значительно сократиться объем ее захоронения, при этом предприятие, занимающееся вторичной переработкой, сможет получать прибыль за счет реализации продукции (пакеты), а также снизиться антропогенная нагрузка на окружающую среду.

В качестве такой экструдерной линии предлагается ВМ-900 (рисунок 18). Линия для производства полиэтиленовой пленки модели ВМ-900 предназначена для производства рукавных пленок различной толщины из гранулированного полиэтилена низкого давления (ПЭНД), высокого давления (ПЭВД), наматываемых в рулоны в виде рукава.



Рисунок 18 – Экструдерная линия VM-900

Технические характеристики:

Перерабатываемый материал (гранулят): ПЭНД / ПЭВД

Максимальная ширина рукава в сложенном виде, мм: 870

Толщина пленки, мкм: для ПЭНД - 10-30, для ПЭВД - 20-100

Максимальный диаметр наматываемого рулона, мм: до 500

Максимальная линейная скорость намотки пленки, м/мин: для ПЭНД - 70, для ПЭВД - 37,5

Шнек: Ф45

Максимальная производительность линии, кг/час:

- ПЭНД, при толщине пленки 20 мкм и ширине рукава 700 мм - до 50

- ПЭВД, при толщине пленки 60 мкм и ширине рукава 820 мм - до 80

Габаритные размеры: Ширина × Длина, мм: 2400 × 3700

Высота линии, мм: 3820

## 2.3 Расчет материального баланса

«В процессе переработки гранул в биоразлагаемые полиэтиленовые пакеты могут наблюдаться следующие потери:

- потери при приеме сырья, хранении, транспортировании и растаривании сырья;
- потери в виде летучих продуктов при экструзии, сушке и в виде пыли при резке;
- частично оплавленное сырье при чистке фильтров, шнека, экструзионной головки, а также затвердевшие куски массы, вытекающие из материального цилиндра и уплотнений. Включаются также отходы, образующиеся при наладке и запуске оборудования, выходе оборудования на заданные технологические режимы, переходе с одного размера пленки на другой, при отборе контрольных образцов в установленном порядке, некондиционная пленка при внезапных остановках;
- потери на анализ сырья и готовой продукции.

Исходные данные: масса стандартного пакета 30×40 см плотностью 60 мкм – 13,7 г; допускается 2% брака» [28].

Рецептура изделия: гранулы ПЭВД, ПЭНД – 99%, биоразлагаемая добавка – 1%.

Значения безвозвратных потерь  $K$  по этапам конкретного производства изделия указаны в таблице 9.

Таблица 9 – Безвозвратные потери по этапам

Этап производства	Обозначение	Безвозвратные потери, %
Механическая обработка, разбраковка и упаковка	$K_M$	0,8
Дробление возвратных отходов производства	$K_D$	0,2

Продолжение таблицы 9

Этап производства	Обозначение	Безвозвратные потери, %
Изготовление изделий методом экструзии	$K_э$	0,1
Приготовление полимерной композиции	$K_к$	0,2

Расчет начинаем с последней технологической операции.

– Обработка, разбраковка и упаковка изделий

Масса изделий, не разбракованных и не прошедших механическую обработку  $M$ , рассчитывается по выражению:

$$M = M_{\text{изд}} + M_{\text{в}} + M_{\text{ом}} \quad (2.1)$$

где  $M_{\text{изд}}$  – масса одной тысячи годных пакетов, г;

$M_{\text{в}}$  – масса возвратных отходов (брак), г;

$M_{\text{ом}}$  – масса безвозвратных отходов при разбраковке и упаковке, г.

Масса одной тысячи годных изделий

$$M_{\text{изд}} = 1000 \cdot m_{\text{изд}} \quad (2.2)$$

$$M_{\text{изд}} = 1000 \cdot 13,7 = 13700 \text{ г}$$

где  $m_{\text{изд}}$  – масса одного пакета, г.

Масса возвратных и безвозвратных отходов равна соответственно:

$$M_{\text{в}} = \frac{M_{\text{изд}} \cdot K_{\text{в}}}{100} \quad (2.3)$$

$$M_{\text{в}} = \frac{13700 \cdot 2}{100} = 274 \text{ г}$$

где  $K_{\text{в}}$  – возвратные потери (брак), %

$$M_{\text{ом}} = \frac{M_{\text{изд}} \cdot K_{\text{м}}}{100} \quad (2.4)$$

$$M_{\text{ом}} = \frac{13700 \cdot 0,8}{100} = 109,6 \text{ г}$$

где  $K_{\text{м}}$  – безвозвратные потери при механической обработке, разбраковке и упаковке изделий, %.

$$M = 13700 + 274 + 109,6 = 14083,6 \text{ г}$$

Таблица 10 – Материальный баланс при обработке, разбраковке и упаковке изделий

Приход, г		Расход, г	
Изделия, не прошедшие обработку и не разбракованные ( $M$ )	14083,6	Годные изделия ( $M_{\text{изд}}$ )	13700
		Возвратные отходы ( $M_{\text{в}}$ )	274
		Безвозвратные отходы ( $M_{\text{ом}}$ )	109,6
Итого	14083,6	Итого	14083,6

Дробление возвратных отходов производства

Масса дробленого материала  $M_{\text{д}}$  рассчитывается по выражению:

$$M_{\text{д}} = M_{\text{в}} - M_{\text{од}} \quad (2.5)$$

где  $M_{\text{од}}$  – масса безвозвратных отходов при дроблении отходов, г.

$$M_{\text{од}} = \frac{M_{\text{в}} \cdot K_{\text{д}}}{100} \quad (2.6)$$

$$M_{\text{од}} = \frac{274 \cdot 0,2}{100} = 0,548 \text{ г}$$

где  $K_{\text{д}}$  – безвозвратные потери при дроблении отходов, %.

$$M_d = 274 - 0,548 = 273,452 \text{ г}$$

Таблица 11 – Материальный баланс при переработке возвратных отходов

Приход, г		Расход, г	
Возвратные отходы ( $M_B$ )	274	Дробленка ( $M_d$ )	273,452
		Безвозвратные отходы ( $M_{од}$ )	0,548
Итого	274	Итого	274

Изготовление изделий методом экструзии.

Масса полимерной композиции  $M_{ком}$  рассчитывается по формуле:

$$M_{ком} = M + M_э \quad (2.7)$$

где  $M_э$  – масса безвозвратных отходов при изготовлении изделий методом экструзии, г.

$$M_э = \frac{M \cdot K_э}{100} \quad (2.8)$$

$$M_э = \frac{14083,6 \cdot 0,1}{100} = 14,0836 \text{ г}$$

где  $K_э$  – безвозвратные потери при изготовлении изделия экструзии, %.

$$M_{ком} = 14083,6 + 14,0836 = 14097,6836 \text{ г}$$

Таблица 12 – Материальный баланс при экструзии

Приход, г		Расход, г	
Композиция ( $M_{ком}$ )	14097,6836	Изделия, не прошедшие обработку и не разбракованные ( $M$ )	14083,6
		Безвозвратные отходы ( $M_{л}$ )	14,0836
Итого	14097,6836	Итого	14097,6836

Приготовление композиции.

Масса каждого компонента  $m_k$ , входящего в состав полимерной композиции, рассчитывается по формуле:

$$m_k = \frac{P_k \cdot (M_{\text{КОМ}} + M_{\text{ОК}})}{100} \quad (2.9)$$
$$m_{k \text{ ПЭВД}} = \frac{99 \cdot (14097,6836 + 28,1954)}{100} = 13984,6202$$
$$m_{k \text{ ДСР128}} = \frac{1 \cdot (14097,6836 + 28,1954)}{100} = 141,2588$$

где  $P_k$  – рецептурное количество компонента, %;

$M_{\text{ОК}}$  – масса безвозвратных отходов при приготовлении композиции, г.

$$M_{\text{ОК}} = \frac{14097,6836 \cdot 0,2}{100} = 28,1954 \quad (2.10)$$

где  $K_k$  – безвозвратные потери при приготовлении композиции, %.

Таблица 13 – Материальный баланс при приготовлении композиции

Приход, г		Расход, г	
ПЭВД	13984,6020	Композиция ( $M_{\text{КОМ}}$ )	14097,6836
ДСР128	141,2588	Безвозвратные отходы ( $M_{\text{ОК}}$ )	28,1954
Итого	14125,897	Итого	14125,897

Транспортировка сырья.

Массу каждого компонента  $M_k$  при транспортировке сырья рассчитывают по выражению:

$$M_k = m_k + M_{\text{ТК}} \quad (2.11)$$

где  $M_{TK}$  – масса безвозвратных отходов компонента при транспортировке сырья, г.

$$M_T = \frac{m_K \cdot K_T}{100} \quad (2.12)$$

$$M_{KT} = \frac{13984,6020 \cdot 0,2}{100} = 27,9692 \text{ г}$$

$$M_{KT} = \frac{141,2588 \cdot 0,2}{100} = 0,2825 \text{ г}$$

где  $K_T$  – безвозвратные потери при транспортировке сырья, %.

Масса безвозвратных отходов при транспортировке сырья  $M_T$  определяется выражением

$$M_T = \sum M_{KT} \quad (2.13)$$

$$M_T = 27,9692 + 0,2825 = 28,2517 \text{ г}$$

$$M_{K \text{ ПЭВД}} = 13984,6020 + 27,9692 = 14012,5712 \text{ г}$$

$$M_{K \text{ DCP128}} = 141,2588 + 0,2825 = 141,5413 \text{ г}$$

Таблица 14 – Материальный баланс при транспортировке сырья

Приход, г		Расход, г	
ПЭВД ( $M_{\text{ПЭВД}}$ )	14012,5712	ПЭВД ( $m_{\text{ПЭВД}}$ )	13984,6020
СКГП ( $M_{\text{DCP128}}$ )	141,5413	DCP128 ( $m_{\text{DCP128}}$ )	141,2588
		Безвозвратные отходы ПЭВД ( $M_{T \text{ ПЭВД}}$ )	27,9692
		Безвозвратные отходы DCP128 ( $M_{T \text{ DCP128}}$ )	0,2825
Итого	14154,1125	Итого	14154,1125

Сводный материальный баланс.

Общая масса безвозвратных отходов производства  $M_{60}$  рассчитывается по формуле

$$M_{\text{бo}} = M_{\text{ом}} + M_{\text{од}} + M_{\text{л}} + M_{\text{ок}} + M_{\text{т}} \quad (2.14)$$

$$M_{\text{бo}} = 383,0338 + 0,548 + 14,0836 + 28,1954 + 28,2517 = 454,1125 \text{ г}$$

Таблица 15 – Сводный материальный баланс

Приход, г		Расход, г	
ПЭВД ( $M_{\text{ПЭВД}}$ )	14012,5712	Годные изделия ( $M_{\text{изд}}$ )	13700
СКГП ( $M_{\text{ДСР128}}$ )	141,5413	Безвозвратные отходы ( $M_{\text{бo}}$ )	454,1125
Итого	14154,1125	Итого	14154,1125

## 2.4 Экспериментальная часть

В большинстве развитых стран к настоящему моменту существуют собственные государственные стандарты, относящиеся к биоразлагаемым полимерным материалам. В силу этого существует множество различных методов оценки биоразлагаемости полимерных материалов. В России в настоящий момент отсутствует государственный стандарт для биоразлагаемых полимеров. Наиболее близким отечественным стандартом является ГОСТ 9.049-91 «Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». Несмотря на то, что этот нормативный документ подразумевает изучение стойкости полимеров, а не их биоразлагаемость, данный метод применяется в большинстве российских работ по данной тематике. Между тем, большинство зарубежных тестов на биоразрушение подразумевает погружение образцов в грунт, где происходит комплексная деструкция не только за счет грибов, но также и бактерий, и насекомых.

Разложение пластиков с введенными оксобиоразлагаемыми добавками в естественных условиях происходит в два этапа. На первом этапе под действием света и кислорода происходит распад пластикового изделия на

мелкие фрагменты полиэтилена и соли металлов. Далее эти фрагменты расщепляются микроорганизмами.

В работе предложено ввести в состав полиэтиленовых гранул оксобиоразлагаемую добавку DCP128. Согласно техническим характеристикам производителя, данная добавка имеет следующий компонентный состав:

- полиэтилен (основной компонент – 85%);
- катализатор разложения;
- добавка – стабилизатор.

Для получения точного химического состава биоразлагаемой добавки были проведены спектральные исследования: от алюминия до урана и от углерода до скандия. Результаты представлены на рисунках 19, 20 и в таблице 16. На полученных спектрах встречается элемент родий, но это пики излучения родиевой трубки прибора.

Из приведенных данных видно, что в оксобиоразлагаемой добавке DCP128 присутствуют такие компоненты, как кальций и кобальт.

Для активирования распада цепочек полимера в состав биоразлагаемой добавки для полиэтилена вводится кобальт и кальций, выступающие в качестве катализаторов окисления.

Кобальт, как первичное вспомогательное вещество (сиккатив), катализирует процесс высыхания и разложения полиэтилена. Кальция относится ко вторичным вспомогательным веществам (промотор) и оказывает активирующее действие на сиккатив – кобальт, повышая его стабильность.

Таблица 16 – Результаты анализа оксобиоразлагаемой добавки DCP128

Sample Information								
Наименование материала	органический							
Дата измерения	2021/03/26 11:58:42							
Технология	Quick&easy Air-Metal							
Условия измерения					коллиматор	10 mm	Atmos.	Vac
Канал	kV	uA	Filter	Acq.	Analysis	Time	DT%	
Al-U	50	33-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live-100	30	
C-Sc	15	193-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live-100	30	
вещество	Результат			Std.Dev	Calc.Proc	Line	Intensity	
Ca	18.656	%		[ 0.027]	Quan-FP	CaKa	225.7984	
Co	0.755	%		[ 0.004]	Quan-FP	CoKa	108.4451	
Na	0.353	%		[ 0.086]	Quan-FP	NaKa	0.0344	
Mg	0.101	%		[ 0.019]	Quan-FP	MgKa	0.0448	
Si	0.070	%		[ 0.006]	Quan-FP	SiKa	0.2118	
K	0.045	%		[ 0.004]	Quan-FP	K Ka	0.4725	
Fe	0.037	%		[ 0.001]	Quan-FP	FeKa	4.3816	
Plastic	79.983	%		[-----]	Balance	-----	-----	

При выборе материала для проведения экспериментов необходимо было опираться на следующие характеристики:

- возможность безопасного контакта с пищевыми продуктами;
- химическая структура позволяет ввести добавку с полным растворением;
- высокий показатель текучести.

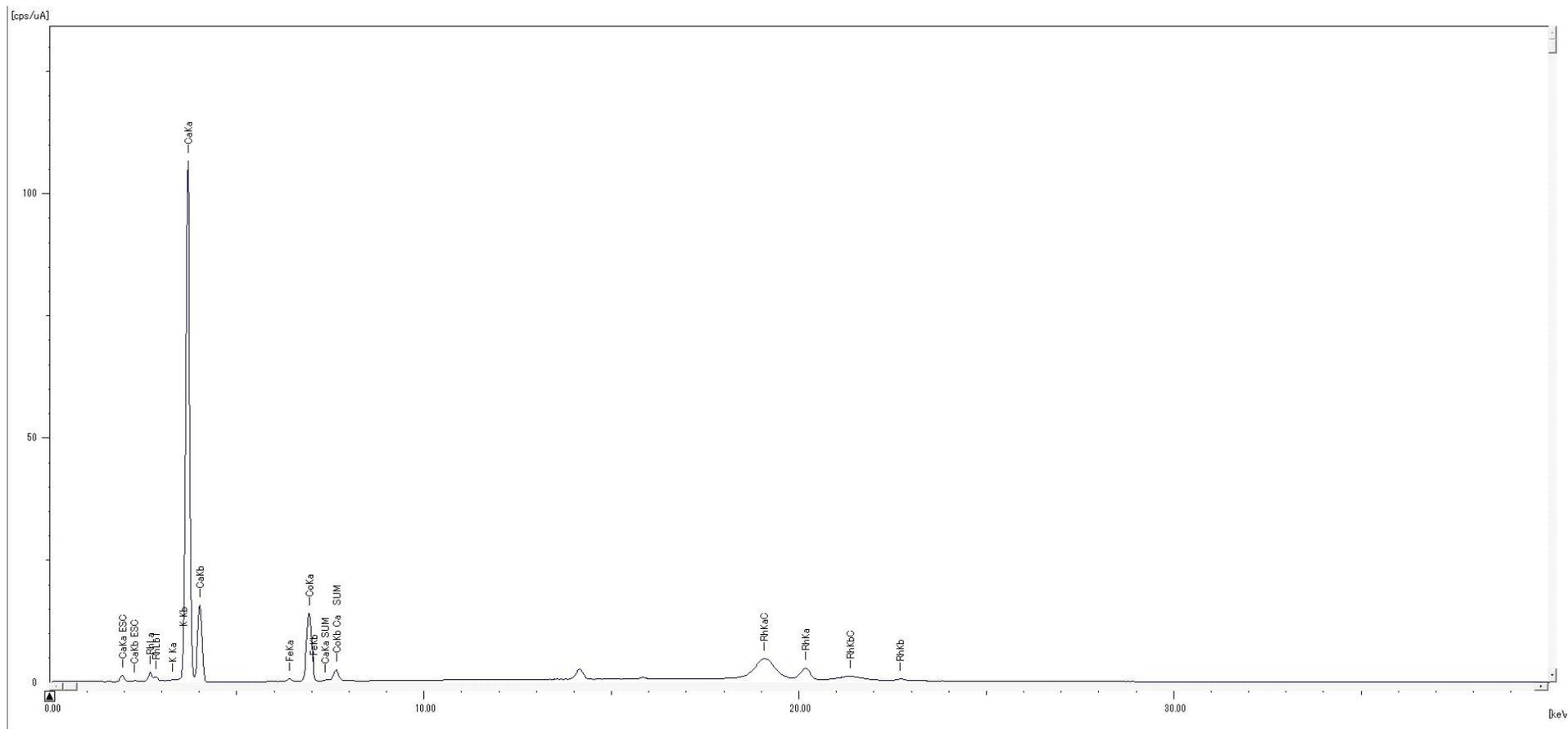


Рисунок 19 – Спектральный анализ биоразлагаемой добавки DCP128 (алюминий - уран)

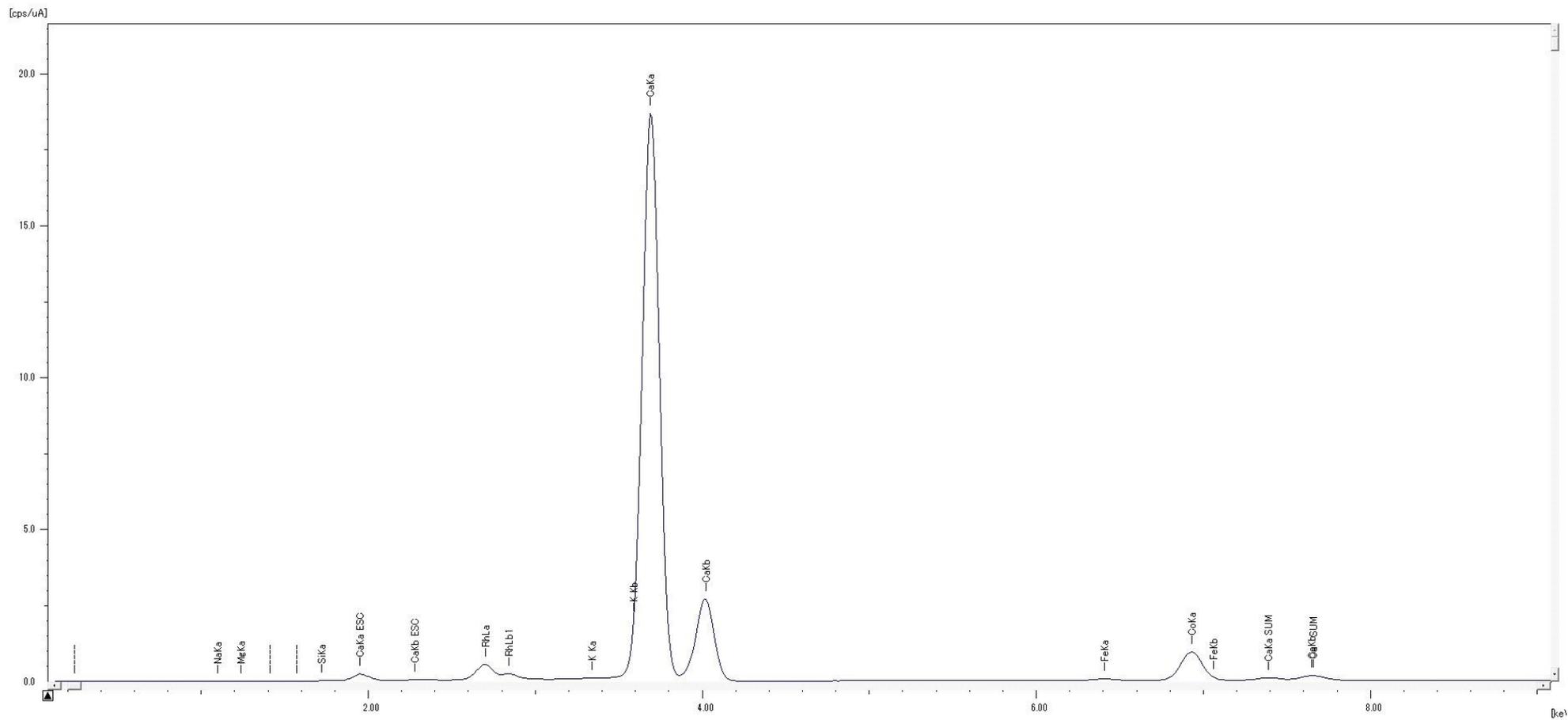


Рисунок 20 – Спектральный анализ биоразлагаемой добавки DCP128 (углерод - скандий)

Всем указанным требованиям соответствует полиэтилен высокого давления (ПЭВД), характеристики которого приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Технические характеристики ПЭВД

Показатель	Значение
Плотность	0,9190±0,002 г/см <sup>3</sup>
Текучесть расплава	2,0±0,5 г/10 мин
Прочность при разрыве	Не менее 11,3 МПа
Предел текучести расплава	Не менее 9,3 МПа
Относительное удлинение при разрыве	Не менее 600%
Молекулярная масса	2,0 × 10 <sup>5</sup> а.е.м.

Для изучения разложения полиэтилена (ПЭВД) с внесенной добавкой DCP128 и без нее были подготовлены 15 образцов (рисунок 21): 3 образца – без биоразлагаемой добавки, 12 образцов – с различным процентным содержанием биоразлагаемой добавки. Образцы изготавливались путем перемешивания и последующего нагрева в шкафу.

Условия приготовления образцов:

- температура смешивания – 160° С– 190°С;
- масса образцов – 2 г.



Рисунок 21 – Образцы биоразлагаемого полимера с добавкой DCP128

Далее образцы помещались под ультрафиолетовую лампу с длиной волны 360 нм, а также помещались в почву, на которую воздействовал свет. Как было замечено, что происходит фрагментация полиэтилена после начального периода биоразложения. Полученные результаты сведены в таблицу 18.

Как видно, лучшие показатели по биоразлагаемости получены у образцов с содержанием добавки DCP128 1% и 10%. Но образцы с содержанием 10% добавки DCP128 не могут быть использованы, так как увеличение объема вносимой добавки вызывает ухудшение прочностных характеристик полиэтилена. Производителем биодобавки DCP128 EPI Environmental Technologies рекомендовано вводить 1% добавки в полиэтилен для достижения наилучшего результата разложения.

На рисунке 22 показаны образцы, после проведенных экспериментальных исследований.

Таблица 18 – Стабильность ПЭВД с оксобиоразлагаемой добавкой при хранении

Условия хранения	Содержание биоразлагаемой добавки (DCP128), % масс										Дата взвешивания
	отс.		0,85		1,0		5,0		10,0		
	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	
Под УФ-лампой, 350 нм	Б-1/1	2,0060	Б-2/1	1,9869	Б-3/1	1,9731	Б-4/1	2,0102	Б-5/1	1,9840	05.04.21
		2,0069		1,9873		1,9736		2,0111		1,9845	12.04.2021
		2,0069(9)		1,9870		1,9736(7)		2,0110		1,9844(5)	19.04.2021
		2,0068		1,9871		1,9737		2,0109		1,9843	26.04.2021
		2,0067		1,9872		1,9738		2,0109		1,9847	30.04.2021
		2,0068		1,9872		1,9738		2,0108		1,9842	24.05.2021
	Б1/2	2,0049	Б-2/2	2,0427	Б-3/2	2,0121	Б-4/2	1,9906	Б-5/2	1,9711	05.04.21
		2,0059		2,0433		2,0125		1,9913		1,9718	12.04.2021
		2,0058		2,0432		2,0125		1,9912		1,9717(6)	19.04.2021
		2,0053		2,0431		2,0126		1,9910		1,916	26.04.2021
		2,0054		2,0433		2,0124(5)		1,9907		1,9718	30.04.2021
		2,0054		2,0432		2,0124		1,9908		1,9719	24.05.2021

Продолжение таблицы 18

Условия хранения	Содержание биоразлагаемой добавки (DCP128), % масс										Дата взвешивания				
	отс.		0,85		1,0		5,0		10,0						
	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г	шифр	вес пробы, г					
Под слоем почвы и солнечного света	Б-1/3	2,0282	Б-2/3	2,0086	Б-3/3	1,9949	Б-4/3	1,9907	Б-5/3	1,9490	Хранение с 20.05.2020 по 20.05.2021 Периодичность взвешивания – 1 раз в 3 месяца				
		2,0313				2,0014				1,9032			1,8951		1,9237
		2,0301				2,0009				1,8057			1,7324		1,8654
		2,0290				2,0003				1,6231			1,6038		1,7003



Рисунок 22 – Результаты экспериментальных исследований образцов

## 2.5 Расчет технико-экономических показателей

Рассчитаем требуемое количество экструзионных машин для производства двух видов пакетов из ПЭВД и ПЭНД трех изделий. Исходные данные приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Исходные данные для расчета

Экструзия пакетов	Масса ( $m_i$ ), г	Выпуск, шт.	Брак, %	С учетом брака, шт.	Количество вырубков, ( $n_i$ )	Продолжительность цикла ( $t_i$ ), с	Масса материала на программу ( $Q_i$ ), кг
Пакеты ПЭВД	13,7	600000	2	612000	8	30	18220
Пакеты ПЭНД	2,3	300000	2	306000	12	20	12750
						Итого:	30970

Произведем расчет производительности оборудования по каждому типу пакетов:

$$q_i = 3,6 \cdot m_i \cdot n_i / t_i \quad (2,15)$$

где  $q_i$  – требуемая производительность оборудования, кг/ч;

$m_i$  – масса изделия, г;

$n_i$  – число вырубков;

$t_i$  – продолжительность цикла, с.

$$q_1 = 3,6 \cdot 8 \cdot \frac{13,7}{30} = 13,152 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$q_2 = 3,6 \cdot 12 \cdot \frac{2,3}{20} = 4,968 \text{ кг/ч}$$

Произведем расчет затрат времени для каждого изделия:

$$T_i = Q_i / q_i \quad (2,16)$$

где  $T_i$  – затраты времени, необходимые для выполнения годовой программы по изделию, ч;

$Q_i$  – годовая программа по изделию, кг;

$q_i$  – производительность работы оборудования по данному изделию, кг/ч.

$$T_1 = \frac{18220}{13,152} = 1385,34 \text{ ч}$$

$$T_2 = \frac{12750}{4,968} = 2566,43 \text{ ч}$$

Фонд времени выполнения программы производства при работе данного типа оборудования получим, складывая время, необходимое для выполнения годовой программы по каждому изделию.

$$N_p = \frac{T}{\Phi_d \cdot k_3} \quad (2.17)$$

где  $N_p$  – расчетное количество машин, шт.;

$T$  – фонд времени выполнения программы производства при эксплуатации одного типоразмера машин, ч;

$\Phi_d$  – действительный годовой фонд времени работы основного оборудования цеха, ч;

$k_3$  – коэффициент, учитывающий потери времени на обслуживание рабочего места и оборудования, подготовительно-заключительное время, время на отдых и личные надобности.

Производимые пакеты относятся к мелким и средним, производство будет массовым. Класс производства определяется как I, то есть годовой объем не будет превышать 100 т. Фонд времени определен как двухсменный с работой в полуавтоматическом режиме (3600 ч).

$$T = 1385,34 + 2566,43 = 3951,77 \text{ ч}$$

$$N_p = \frac{3951,77}{3600 \cdot 0,95} = 1,16 \text{ шт.}$$

Так как поступление сырья для переработки и производства гранул ПЭВД и ПЭНД всегда в разных объемах, производство пакетов предполагается как дополнительная функция, то принимаем к внедрению 1 экструзионную установку.

## 2.6 Расчет экономической эффективности

Произведем расчет затрат на сырье для производства биоразлагаемых полиэтиленовых пакетов. Расчет производится на 1 кг продукта. Затраты на сырье рассчитываются по формуле (2.18):

$$Z_c = \sum_{i=1}^{n_i} M_{c_i} \cdot C_{c_i}, \quad (2.18)$$

где  $Z_c$  –затраты на сырье, руб.;

$M_{c_i}$  – количество компонентов, кг;

$C_{c_i}$  – цена за 1 кг компонента, руб.

Предлагаемый биоразлагаемый полимерный материал состоит из полиэтиленовых гранул и биоразлагаемой добавки DCP128. При внедрении рассматриваемого оборудования в ООО «ЭкоРесурсПоволжье» отсутствует необходимость в приобретении полиэтиленовых гранул. Поэтому при расчете затрат на сырье рассчитываем только затраты на приобретение добавки.

$$Z_c = 0,1 \cdot 1445 = 144,5 \text{ руб.}$$

Капитальные затраты на приобретение и монтаж оборудования складываются из прямых затрат на его приобретение и сопутствующих затрат: формула (2.19):

$$K_{П.об} = K_{об} + K_{соп}, \quad (2.19)$$

где  $K_{П.об}$  – капитальные затраты на оборудование;

$K_{об}$  – прямые затраты на приобретение оборудования;

$K_{соп}$  – сопутствующие затраты на оборудование.

Прямые капитальные вложения на приобретение экструдерной линии ВМ-900 составляют  $K_{об} = 550000$  руб.

Затраты на доставку и монтаж оборудования принимаются по укрупнённым нормам в процентах от стоимости оборудования:

- доставка – 2 % ( $K_{дост}$ );
- монтаж оборудования – 10...15% ( $K_{монт}$ );
- пуско-наладочные работы – 2...3% ( $K_{пн}$ );

Сопутствующие капитальные затраты на оборудование рассчитываются по формуле (2.20):

$$K_{соп} = K_{об} \frac{K_{дост} + K_{монт} + K_{пн}}{100\%}, \quad (2.20)$$

$$K_{соп} = 550000 \frac{2 + 11 + 2}{100\%} = 82500 \text{ руб}$$

$$K_{п.об} = 1550000 + 82500 = 632500 \text{ руб.}$$

В статье расходов на содержание и эксплуатацию оборудования учтены следующие затраты:

- амортизация оборудования (при отсутствии данных принята норма амортизации 15% от стоимости оборудования). Амортизацию оборудования рассчитали по формуле 2.21:

$$H_{ам} = 0,15 \cdot C_{об}, \quad (2.21)$$

$$H_{ам} = 0,15 \cdot 55000 = 82500 \text{ руб.}$$

- текущий ремонт и содержание оборудования (затраты на запасные части, материалы и накладные расходы) – составляет 30% от амортизации оборудования;
- износ и восстановление инструментов и приспособлений – 5% от амортизации оборудования;
- прочие расходы – 1% от амортизации оборудования.

Полученные данные свели в таблицу 20.

Таблица 20 – Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

Наименование статей	Сумма, руб., $P_{об}$
Амортизация оборудования. $H_{ам}$ , %	82500
Текущий ремонт и содержание оборудования	24750
Износ и восстановление инструментов	4125
Прочие расходы	825
Итого:	112200

Затраты содержание и эксплуатацию оборудования исходя на 1 кг продукции находится по формуле (2.22):

$$P_{об.уд} = \frac{P_{об}}{M} \quad (2.22)$$

$$P_{об.уд} = \frac{112200}{315,65} = 155,46 \text{ руб}$$

Далее проведем расчет расходов на топливо и энергию. Годовой расход электроэнергии рассчитывается по формуле (2.23):

$$P_{Э.год} = \frac{\sum N_{дв} \cdot K_{здв} \cdot K_{зN} \cdot \Phi_{эф}}{\eta_{дв} \cdot \eta_c} \quad (2.23)$$

где,  $\sum N_{дв}$  – суммарная мощность электродвигателей;

$K_{здв}$  – коэффициент загрузки электродвигателей по времени;

$K_{зN}$  – коэффициент загрузки электродвигателей по мощности (0,7...0,9);

$\eta_{дв}$  – КПД электродвигателей (0,85...0,95);

$\eta_c$  – КПД электросети завода (0,9...0,95).

$$P_{Э.год} = \frac{\sum 38 \cdot 1 \cdot 0,7 \cdot 4080}{0,85 \cdot 0,9} = 141867 \text{ Вт/год} = 141,867 \text{ кВт/год}$$

Расход электроэнергии на один килограмм продукции находится по формуле (2.24):

$$P_{\text{Э.дв}} = \frac{P_{\text{Э.год}}}{M} \quad (2.24)$$

$$P_{\text{Э.дв}} = \frac{141,867}{615,65} = 0,23 \text{ кВт/кг}$$

Расчет фонда заработной платы производится в соответствии с принятой системой оплаты труда на установке и включает основную и дополнительную зарплату. В таблице 21 приведено штатное расписание установки.

Таблица 21 – Штатное расписание для обслуживания экструдерной линии ВМ-900

Наименование должностей	Количество в смену, чел.	Штат, чел.	Оклад, руб.	Тариф за месяц
Механик	1	2	22000	27000
Оператор	1	2	35208	70416
Итого:	2	4		97416

Заработная плата обслуживающего персонала за год составляет:

$$\Phi_T = 97416 \cdot 12 = 1168992 \text{ руб.}$$

Доплата за работу в ночное время равна 40% от тарифной ставки, в вечернее – 20%. Фонд оплаты труда в ночное и вечернее время определяем по формуле (2.25):

$$\Phi_{\text{н.и.в.}} = \frac{\Phi_T \cdot H_{\text{Н}}}{3 \cdot 100\%} + \frac{\Phi_T \cdot H_{\text{В}}}{3 \cdot 100\%} \quad (2.25)$$

где  $\Phi_{\text{н.и.в.}}$  – фонд оплаты за ночное и вечернее время, руб.;

$N_{\text{н.}}$  – норматив ночных,  $N_{\text{н.}} = 40\%$ ;

$N_{\text{в.}}$  – норматив вечерних,  $N_{\text{в.}} = 20\%$ .

$$\Phi_{\text{н.и.в.}} = \frac{1168892 \cdot 40}{3 \cdot 100\%} + \frac{1168892 \cdot 20}{3 \cdot 100\%} = 173775,4 \text{ руб}$$

Фонд оплаты труда в праздничные дни определяем по формуле (2.26):

$$\Phi_{\text{пр.д}} = \text{Пр} \cdot C_{\text{т}} \quad (2.26)$$

где  $\Phi_{\text{пр.д.}}$  – фонд за работу в праздничные дни, руб.;

$\text{Пр}$  – количество праздников в году;

$C_{\text{т. час}}$  – часовая тарифная ставка.

$$\Phi_{\text{пр. д.}} = 10 \cdot 24 \cdot 109 = 26160 \text{ руб.}$$

Основной заработный фонд определяем по формуле (2.27):

$$\Phi_{\text{o}} = \Phi_{\text{т}} + \Phi_{\text{н.и.в.}} + \Phi_{\text{пр.д}} \quad (2.27)$$

$$\Phi_{\text{o}} = 1168992 + 173775,4 + 26160 = 1368927,4 \text{ руб.}$$

Дополнительный заработный фонд определяем по формуле (2.28):

$$\Phi_{\text{д}} = \frac{\Phi_{\text{т}} \cdot N_{\text{д}}}{100\%} \quad (2.28)$$

где  $\Phi_{\text{д.}}$  – дополнительный фонд, руб.;

$N_{\text{д}}$  – норматив дополнительной зарплаты.

$$\Phi_{\text{д}} = \frac{1168992 \cdot 67,6}{100\%} = 790238,59 \text{ руб}$$

Годовой фонд заработной платы рабочих определяем по формуле (2.29):

$$\Phi_{\text{год.р}} = \Phi_{\text{о}} + \Phi_{\text{д}} \quad (2.29)$$

где  $\Phi_{\text{год.}}$  – годовой фонд рабочих, руб.

$$\Phi_{\text{год.р}} = 1168992 + 790238,59 = 1959230,59 \text{ руб.}$$

Среднемесячную заработную плату определяем по формуле (2.30):

$$\Phi_{\text{ср.м}} = \frac{\Phi_{\text{год}}}{12 \cdot K_{\text{чел}}} \quad (2.30)$$

где  $\Phi_{\text{ср.м.}}$  – среднемесячная зарплата, руб.

$$\Phi_{\text{ср.м}} = \frac{1959230,59}{12 \cdot 4} = 40817,30 \text{ руб}$$

Рассчитаем единый социальный налог по формуле (2.31):

$$З_{\text{с.н.}} = \frac{\Phi_{\text{год}} \cdot N_{\text{с.н}}}{100\%} \quad (2.31)$$

где  $N_{\text{с.н.}}$  – норматив на социальные нужды, %.

$$З_{\text{с.н.}} = \frac{1959230,59 \cdot 22\%}{100\%} = 431030,73 \text{ руб.}$$

«По статье цеховых расходов учитываются следующие затраты:

- амортизация зданий (норма амортизации зданий принимается по данным базового предприятия или 2% его стоимости);
- содержание зданий (стоимость содержания одного квадратного метра здания определяется по данным базового предприятия);
- затраты на научно-исследовательские, опытно-конструкторские работы и рационализацию (по данным базового предприятия или 2% от общей заработной платы всех работников);

- затраты на охрану труда – 5% от зарплаты всех работающих;
- прочие расходы – 1% от зарплаты всех работающих» [29].

Результаты расчётов сводятся в таблицу 22.

Таблица 22 – Расчёт цеховых расходов

Наименование статей расхода	Сумма, руб., $P_c$
Амортизация зданий	25000
Содержание зданий	1000
Затраты на НИОКР	39184,62
Затраты на охрану труда	97961,55
Прочие расходы	19592,31
Итого:	182708,48

Расчет цеховых расходов на 1 кг продукции:

$$P_{\text{Об.уд}} = \frac{182708,48}{315,65} = 578,83 \text{ руб.}$$

Анализ себестоимости одного килограмма продукции сводит все рассчитанные величины и производит окончательный расчет для нахождения себестоимости одного килограмма продукции. Данные приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Себестоимость продукции

Наименование статей	Сумма, руб.
Сырьё и материалы	144,5
Энергия	1
Основная заработная плата	40817,30
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	115,46
Цеховые расходы	578,83
Полная себестоимость	41657,09

Расчёт экономической эффективности

Стоимость годовой продукции определяется произведением цены единицы продукции на ее количество (формула 2.32):

$$R = Ц \cdot N \quad (2.32)$$

где стоимость продукции - R рублей.

Для расчета прибыли берем стоимость продукции как 120% от ее себестоимости.

$$R = 41657,09 \cdot 1,2 \cdot 315,65 = 15828861,06 \text{ руб}$$

Прибыль рассчитывается по формуле (2.33):

$$\text{Пр} = R - C_{\text{п}} \quad (2.33)$$

Рентабельность производства находится по формуле (2.34):

$$\text{РП} = \frac{R - C_{\text{п}}}{C_{\text{п}}} \quad 2.34$$

Индекс доходности рассчитывается по формуле (2.35):

$$\text{ИД} = \frac{R}{Ц \cdot M} \quad (2.35)$$

$$\text{ИД} = \frac{15828861,06}{41657,09 \cdot 315,65} = 1,2$$

$$\text{Пр} = 15828861,06 - (41657,09 \cdot 315,65) = 14509783,51 \text{ руб}$$

$$\text{РП} = \frac{15828861,06 - (41657,09 \cdot 315,65)}{(41657,09 \cdot 315,65)} = 1,1 \text{ руб/руб}$$

Далее определим налог на прибыль по формуле (2.36):

$$H_{\text{пр}} = \frac{\text{Пр}_{\text{ож}} \cdot K_{\text{нал}}}{100} \quad (2.36)$$

где  $K_{\text{нал}}$  – ставка налога на прибыль (20%).

$$H_{\text{пр}} = \frac{14509783,51 \cdot 20}{100} = 2901956,70 \text{ руб}$$

Определим чистую ожидаемую прибыль по формуле (2.37):

$$\text{Пр}_{\text{чист}} = \text{Пр}_{\text{ож}} - H_{\text{пр}} \quad (2.37)$$

$$\text{Пр}_{\text{чист}} = 14509783,51 - 2901956,70 = 11607826,81 \text{ руб}$$

После определения чистой прибыли определили расчётный срок окупаемости капитальных вложений (инвестиций), необходимых для осуществления проектируемого варианта, по формуле (2.38):

$$T_{\text{ок}} = \frac{K_{\text{общ}}}{\text{Пр}_{\text{чист}}} \quad (2.38)$$

где  $T_{\text{ок}}$  – срок окупаемости капитальных вложений.

$$T_{\text{ок}} = \frac{632500 + 112200}{11607826,81} = 0,06 \text{ года} = 22 \text{ дня}$$

Полученные данные представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Показатели экономической эффективности

Наименование показателя	Сумма за 1 кг продукции, руб.
Ожидаемая прибыль	15828861,06
Налог на прибыль	2901956,70
Чистая прибыль	11607826,81
Рентабельность производства	0,06 года

В заключении составили таблицу технико-экономических показателей (таблица 25).

Таблица 25 – Технико-экономические показатели представленной разработки

Показатели	Значение показателя
Производственная мощность	315,65 кг/год
Себестоимость продукции	41,66 руб./кг
Капитальные вложения	63520 руб.
Чистая прибыль	11607826,81 руб./год
Срок окупаемости	0,06 года

### Выводы к главе 2

Приведено описание существующей технологии переработки поступающих отходов полиэтиленовой пленки незагрязненной.

Данный технологический процесс позволяет получать на выходе полиэтиленовые гранулы, которые пригодны для использования в качестве сырья для производства полиэтиленовых пакетов.

Чтобы сделать процесс замкнутым, необходимо установить экструдерную линию, которая сочетает в себе сразу всё оборудование, необходимое для производства полиэтиленовых пакетов.

Экологический эффект будет достигнут за счет введения в полученные после переработки гранулы добавки DCP128 для биоразложения полиэтилена. Усовершенствования линии не требуется.

Проведенные экспериментальные исследования по получению биоразлагаемого полиэтилена показывают, что получаемый полимер с внесенной DCP128 в количестве 1% от общей массы, разлагается под воздействием ультрафиолета и при нахождении в почве, при этом все свойства полиэтилена сохраняются.

Расчеты материального баланса и экономической эффективности подтверждают возможность и выгоду установки экструдерной линии для производства биоразлагаемого полиэтилена.

## Заключение

Проведен анализ видов упаковочных материалов, объемов их образования и способов утилизации. Выявлено, что чаще всего упаковочные материалы из полимеров подвергаются сжиганию или захоронению, что наносит вред окружающей среде.

Для решения данной проблемы во всем мире разрабатываются технологии, позволяющие производить биоразлагаемые полимеры. Биоразложение достигается за счет введения в состав полимеров определенных добавок.

Изучены процессы биодеструкции полимеров, протекающие по разным путям в зависимости от компонентного состава исходного материала.

Рассмотрена технология производства биоразлагаемого полиэтилена, из которой следует, что модернизация линии по производству обычных полиэтиленовых пакетов не требуется.

Приведено описание существующей технологии переработки поступающих отходов полиэтиленовой пленки незагрязненной. Данный технологический процесс позволяет получать на выходе полиэтиленовые гранулы, которые пригодны для использования в качестве сырья для производства полиэтиленовых пакетов. Чтобы сделать процесс замкнутым, необходимо установить экструдерную линию.

Экологический эффект будет достигнут за счет введения в полученные после переработки гранулы добавки DCP128 для биоразложения полиэтилена. Усовершенствования линии не требуется.

Проведенные экспериментальные исследования по получению биоразлагаемого полиэтилена показывают, что получаемый полимер с внесенной DCP128 в количестве 1% от общей массы, разлагается под воздействием ультрафиолета и при нахождении в почве, при этом все свойства полиэтилена сохраняются.

Расчеты материального баланса и экономической эффективности подтверждают возможность и выгоду установки экструдерной линии для производства биоразлагаемого полиэтилена.

Были проведены расчеты технико-экономических показателей эффективности предлагаемого способа производства биоразлагаемых полиэтиленовых пакетов. Полученные результаты показывают, что монтаж и внедрение экструдерной установки VM-900 будет иметь положительный экономический эффект для предприятия в размере 11607826,81 руб./год со сроком окупаемости оборудования 0,06 года. Изготавливаемые биоразлагаемые пакеты будут стоить 41,66 руб./кг, то есть при весе одного пакета 13,7 г его стоимость будет составлять 0,57 рубля.

Таким образом, за счет цикличности технологического процесса переработки и производства биоразлагаемых полиэтиленовых пакетов будет достигнут положительный экологический эффект.

## Список используемых источников

1. Бегак М.В. Нормативно-правовое регулирование обращения с отходами упаковки / М. В. Бегак // Твердые бытовые отходы. – 2012. – № 11 (77). – С. 9-14.
2. Белова М.С. Проблемы утилизации упаковочных материалов в России и за рубежом / М. С. Белова, О. А. Легонькова // Пищевая промышленность. – 2011. – № 6. – С. 26-28.
3. Боровская Т.В. Технический регламент «О безопасности упаковки»: а ведь хотели, как лучше! / Т.В. Боровская, М.Б. Плущевский, М. Эггерт // Твердые бытовые отходы. – 2012. – № 11 (77). – С. 16-19.
4. ВО ТХИ ХОАИ ТХУ Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук «Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена». – Москва, 2009.
5. Волкова В.А. Рынок утилизации отходов / В.А. Волкова // Национальный исследовательский университет. – Высшая школа экономики., 2018. – 81 с.
6. Геккиева Д.Н. Пора решить проблему утилизации отходов упаковки / Д.Н. Геккиева, А.В. Карцева, З.С. Канцалиева // Тара и упаковка. – 2012. – № 2. – С. 29-31.
7. ГОСТ 17527-2014 (ISO 21067:2007) «Упаковка. Термины и определения». [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902157679> (дата обращения 10.10.2019).
8. ГОСТ 33524-2015 (EN 13430:2004) Ресурсосбережение. Упаковка. Требования к использованной упаковке для ее переработки в качестве вторичных материальных ресурсов. [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902157679> (дата обращения 10.10.2019).
9. Губанов Л.Н. Переработка и утилизация отходов упаковочных материалов [Текст]: учебное пособие / Л.Н. Губанов, А.Ю. Зверева, В.И.

Зверева; Нижегород. гос. архитектур.- строит. ун-т;– Н.Новгород, ННГАСУ, 2015. – 117 с.

10. Казанцев В.Д. Исследование полиэтилена низкого давления с биоразлагаемой добавкой / В.Д. Казанцев, Л.Н. Терскова. — Текст : непосредственный // Юный ученый. — 2015. — № 3 (3). — С. 125-127. — URL: <https://moluch.ru/young/archive/3/191/> (дата обращения: 19.10.2020).

11. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов [Текст]: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, О.В. Ефремов, В.Г. Однолько; Тамбов: Издательство ТГТУ, 2013. – 100 с.

12. Краснов И.Н. Добавки, способствующие биодegradации полимеров. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.polikonta.com/index.php?mod=look\\_items\\_more&id\\_item=161&id\\_cat\\_prec=36&cat\\_part=1](https://www.polikonta.com/index.php?mod=look_items_more&id_item=161&id_cat_prec=36&cat_part=1) (дата обращения 10.12.2020).

13. Крутько Э.Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.

14. Любешкина Е.Г. Полимерная упаковка: решение проблемы / Е.Г. Любешкина // Твердые бытовые отходы. – 2012. – № 11 (77). – С. 20-26.

15. Модельный закон «Об упаковке и упаковочных отходах» принят на тридцать первом пленарном заседании Межпарламентской Ассамблеи государств - участников СНГ (постановление N 31-9 от 25 ноября 2008 года). [Электронный ресурс]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/902157678> (дата обращения 15.10.2019).

16. Пантюхов П.В. Особенности структуры и биодegradация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей. Дисс. к.х.н. Москва, 2013 – 128 с.

17. Патент RU 2 473 578 C1 Биоразлагаемая термопластичная композиция. Автор(ы): Пантюхов П.В. [Электронный ресурс]. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2473578C1\\_20130127](https://yandex.ru/patents/doc/RU2473578C1_20130127) (дата обращения 12.12.2020).

18. Патент RU 2 570 905 C1 Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции. Автор(ы): Дышлюк Л.С., Белова Д.Д., Бабич О.О., Просеков А.Ю., Карчин К.В., Асякина Л.К. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2570905C1/ru> (дата обращения 12.12.2020).

19. Патент RU 2 656 502 C1 Способ получения биоразлагаемой пленки на основе хитозана и крахмала для медицины. Автор(ы): Фадеева И.В., Трофимчук Е.С., Рогаткина Е.В., Фомин А.С., Баринов С.М. [Электронный ресурс]. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2656502C1\\_20180605](https://yandex.ru/patents/doc/RU2656502C1_20180605) (дата обращения 12.12.2020).

20. Патент RU 2 663 119 C1 Способ получения биоразлагаемой композиционной пленки. Автор(ы): Шевченко Т.В., Устинова Ю.В., Борисенко Т.В., Мельникова Е.Д. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2663119C1/ru> (дата обращения 12.12.2020).

21. Патент RU 2 672 359 C1 Способ получения биоразлагаемой пленки. Автор(ы): Дмитриевна М.Е., Устинова Ю.В., Шевченко Т.В. [Электронный ресурс]. URL: <https://findpatent.ru/patent/267/2672359.html> (дата обращения 12.12.2020).

22. Перечень видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается, утвержден распоряжением Правительства РФ от 25.07.2017 № 1589-р [Электронный ресурс]. - URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71635154/> (дата обращения 15.10.2019).

23. Пономарева В.Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В.Т. Пономарева, Н.Н. Лихачева, З.А. Ткачик // Пластические массы, 20012. – № 5. – С. 44-48.

24. Проект Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». [Электронный ресурс]. - URL: [http://www.mnr.gov.ru/docs/proekty\\_pravovykh\\_aktov/proekt\\_gosudarstvennogo\\_doklada\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii/](http://www.mnr.gov.ru/docs/proekty_pravovykh_aktov/proekt_gosudarstvennogo_doklada_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/) (дата обращения: 12.10.2019).

25. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 25 января 2018 г. №84-р [Электронный ресурс]. - URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_289114/549eef11ae953dc6e4261b88ed6d14f776df3203/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_289114/549eef11ae953dc6e4261b88ed6d14f776df3203/) (дата обращения 15.10.2019).

26. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 N 89-ФЗ [Электронный ресурс]. - URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_19109/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/) (дата обращения 15.10.2019).

27. Федеральный закон от 10.01.2002 №7-ФЗ «Об охране окружающей среды» [Электронный ресурс]. - URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34823/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/) (дата обращения 15.10.2019).

28. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ)

29. Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. J Hazard Mater B 2003;99:243e63.

30. Duigou A, Pillin I, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Effect of recycling on me-chanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites. Compos Part A 2008;39:1471e8.

31. Duigou A, Pillin I, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Effect of recycling on me-chemical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites. *Compos Part A* 2008;39:1471e8.
32. Hamad K, Kaseem M, Deri F. Rheological and mechanical characterization of poly (lactic acid)/polypropylene polymer blends. *J Polym Res* 2011;18: 1799e806.
33. Huneault MA, Li H. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *J Appl Polym Sci* 2011;119:2439e48.
34. Kravtsova M.V., Volkov D.A., Melnikova D.A., Kravtsov M.V., Bezheskaia E.V. В сборнике: *Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference "Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering - APITECH-2019"*. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations; Polytechnical Institute of Siberian Federal University. 2019. С. 22048.
35. Sasse F, Emig G. Chemical recycling of polymer materials. *Chem Eng Technol* 1998;21:777e89.
36. Soroudi A, Jakubowicz I. Recycling of bioplastics, their blends and bio-composites: a review. *Eur Polym J* 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>.
37. Stoclet G, Seguel R, Lefebvre J. Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: polylactide/ polyamide11. *Polymer* 2011;52:1417.