

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, специальности)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и
нефтехимии
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Совершенствование технологического процесса механической переработки ПЭТ
флекссы для уменьшения примеси в готовой продукции

Студент

И.Н. Один

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

Тольятти 2021

Оглавление

Перечень сокращений и обозначений.....	3
Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор в области исследования свойств ПЭТ и способов их переработки.....	9
1.1 Свойства ПЭТ.....	9
1.2 Способы получения вторичной ПЭТ флексы при использовании механических способов.....	12
1.3 Проблемы при переработке ПЭТ.....	20
1.4 ПЭТ флекса как сорбционный материал нефтепродуктов.....	21
Глава 2 Совершенствование технологического процесса механической переработки ПЭТ флексы для уменьшения примесей в готовой продукции.....	34
2.1 Анализ существующих технологий переработки ПЭТ на примере ООО «ЭкоРесурсПоволжье».....	34
2.2 Разработка технологического процесса переработки ПЭТ флексы для уменьшения примесей в готовой продукции.....	37
2.3 Расчет материального баланса.....	54
2.4 Экспериментальная апробация.....	56
2.5 Технико-экономическое обоснование предлагаемого варианта.....	65
Заключение.....	73
Список используемой литературы и используемых источников.....	75

Перечень сокращений и обозначений

В работе применяются следующие обозначения и сокращения:

- ПЭТ – изделия из полиэтилентерефталата в виде бутылок;
- ПЭТФ – флекса без этикеток и крышек, получаемая после переработки ПЭТ.

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Ежегодно производство пластмасс во всем мире возрастает на 5-6% и уже достигло объемов в 250 млн. тонн [1]. При этом стоит отметить, что наибольшее распространение получает производство полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Изготовление ПЭТ способствовало резкому скачку в развитии упаковочных материалов. Производство упаковок из полиэтилентерефталата выросло вдвое за последнее десятилетие. Если в период 1990–1995 годов рост спроса на упаковку из ПЭТ составлял примерно 15% в год, то начиная с 1995 – 2000 годов спрос увеличивается на 20% ежегодно. На сегодняшний день в среднем ежегодный прирост спроса составляет 10%.

Упаковки и материалы, изготовленные из полиэтилентерефталата, были разработаны еще в 40-х годах прошлого столетия, и с каждым годом получают большое распространение во всех сферах жизни человека (пищевая и легкая промышленности, приборо- и станкостроение, медицина и фармацевтика, машиностроение).

ПЭТ подходит для производства упаковок, пленок и емкостей, так как имеет высокие потребительские свойства и могут использоваться для пищевых продуктов и хранения напитков. За счет этого тара из ПЭТ вытесняет такие упаковки, как картон и стекло [76].

Особенностью материалов из ПЭТ является то, что они могут быть повторно переработаны без потери первоначальных свойств. Получаемый вторичный ПЭТ хорошо гомогенизируется по сравнению с другими видами пластмасс, что позволяет ему получить широкое распространение в области переработки и последующего изготовления материалов (гранулы, пленки, упаковки, предметы одежды и мебели). Но самым распространенным использованием вторичного ПЭТ является изготовление пленок, волокон и пластиковых бутылок [46]. Если рассмотреть США, то почти половина

полиэфирных волокон производится из вторичного ПЭТ. Во всем мире активно формируется рынок производства и сбыта вторичного ПЭТ, который позволяет достигать высоких показателей с точки зрения экологической безопасности, так и экономической эффективности. Объем переработки полиэтилентерефталата в мире ежегодно составляет до 1 млн. тонн.

Последние годы одной из значимых проблем является поиск оптимального пути переработки отходов из ПЭТ. ПЭТ или полиэтилентерефталат представляет собой термопласт, который применяют для производства бутылок, пленок, волокон и тканей, упаковки для моющих средств, косметики, фольги, автозапчастей, наполнителей подушек и других формованных изделий для бытового и промышленного применения.

Согласно исследованиям, значительная часть упаковок, используемых для разового применения, изготовлены из ПЭТ. Потребление таких одноразовых ПЭТ бутылок растет во всем мире, вследствие чего, утилизация стала серьезной проблемой для экологов и организаций, работающих в областях, связанных с сокращением и минимизацией отходов. Большая часть ПЭТ бутылок попадает на свалки и мусоросжигательные заводы, а оставшаяся часть механически измельчается в порошки. Для решения данной проблемы наиболее важным является повторное применение ПЭТ отходов.

Учитывая высокий уровень потребности изделий из ПЭТ, возникает проблема их утилизации и переработки, поскольку данный пластик обладает высокой стойкостью к воздействию окружающей среды, непрерывно и длительное время накапливаясь, вызывает ее загрязнение.

Существуют различные способы переработки ПЭТ, наибольшее применение среди них получил метод механической переработки отходов, как наиболее доступный, обеспечивающий работу с любыми объемами поступающего сырья и практически не оказывает негативного воздействия на окружающую среду. При механической переработке полиэтилентерефталата механическим способом получают ПЭТ-хлопья (флексы). Изучение существующей технологии переработки ПЭТ во флексу показывает, что для

достижения требуемой чистоты конечного продукта, необходимо усовершенствовать технологию переработки, чтобы снизить объемы посторонних примесей и повысить качество ПЭТ флексы.

Объект исследования: технологический процесс получения вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Предмет исследования: вторичный полиэтилентерефталат (ПЭТ).

Цель исследования: получение качественного сырья из ПЭТ флексы для производства ПЭТ волокна.

Гипотеза исследования обеспечение увеличения объемов переработки вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) при уменьшении количества примесей в готовой продукции за счет совершенствования технологического процесса механической переработки ПЭТ флексы.

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

– Исследовать свойства вторичного полиэтилентерефталата и способы получения вторичной ПЭТ флексы.

– Провести анализ существующих технологий переработки ПЭТ флексы и требований к качеству готовой продукции.

– Провести анализ примесей во вторичном полиэтилентерефталате.

– Разработать и обосновать техническое решение по совершенствованию технологии по переработке ПЭТ флексы на базе ООО «ЭкоРесурсПоволжье» для увеличения объемов переработки и обеспечения требуемого качества продукта.

– Провести эколого-экономический анализ совершенствования технологического процесса.

Проблема исследования: высокая степень загрязнения вторичного полиэтилентерефталата, поступающего на переработку, не позволяет получить вторичный продукт требуемого качества в условиях повышенной потребности к готовому продукту из него и, как следствие, увеличиваются объемы размещения ПЭТ на полигонах.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: научные труды отечественных и зарубежных ученых: Сахно Д.П., Тухватулиной Р.Ф., Абржина Л.Л., Митрофанова Р.Ю., Стрельцова Е.В., Чубыкина А.С., Файдюк И.С., Шайерса Дж., Пателя Д. В., Синха В.К., Отто Б.

Базовыми для настоящего исследования явились также: работы Дорожкина В.П., Руденко А.А., Руденко А.А., Ярыгина Д.В., патентные исследования Штала И., Холльштайна А., Кляйне-Клеффманн У., Гайслера И., Найтцель У,

Методы исследования: проведение анализа литературных источников, экспериментальные исследование проводились при определении влияния содержания примесей в ПЭТ на качество конечного продукта, использовались расчетные методики для определения количества получаемого продукта.

Опытно-экспериментальная база исследования: исследования проводились в лабораториях кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Тольяттинского государственного университета: «Экологический контроль объектов окружающей среды» и на базе ООО «ЭкоРесурсПоволжье».

Научная новизна исследования заключается в предложении технологии переработки ПЭТ, обеспечивающей уменьшение количества примесей в переработанной ПЭТ флексе и увеличения качества готового продукта и исследовании сорбционных свойств этикеточной флексы.

Теоретическая значимость исследования заключается в детализированном анализе и расчете технологического процесса по получению вторичного полиэтилентерефталата, а также исследовании сорбционных свойств этикеточной флексы.

Практическая значимость исследования заключается в реализации предложенного решения по совершенствованию технологии по переработке ПЭТ на базе ООО «ЭкоРесурсПоволжье» и обоснования на практике

увеличения объемов переработки при обеспечении требуемого качества продукта.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обоснована экспериментальными исследованиями, расчетными данными и внедрением предлагаемых решений на предприятии.

Личное участие автора заключается в предложении совершенствования технологического процесса механической очистки переработки ПЭТ флексы на базе ООО «ЭкоРесурсПоволжье» для снижения количества примесей в готовом продукте, проведение экспериментальных исследований по определению сорбционных свойств вторичного ПЭТ, в проведение расчетов, подтверждающих предполагаемую гипотезу по возможности осуществления процесса и его экономических показателей.

Апробация и внедрение результатов работы проводились на Всероссийской студенческой научно-практической Междисциплинарной конференции «Молодежь. Наука. Общество - 2020», проходивший в период с 25 декабря 2020 г. по 29 января 2021 года со статьей «Разработка эффективного способа переработки отходов пленки полиэтиленовой», IX Невском международном экологическом конгрессе (27–28 мая 2021г. в Санкт-Петербурге).

На защиту выносятся:

предложение по совершенствованию технологического процесса механической очистки ПЭТ флексы для снижения количества примесей в готовом продукте.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 2 глав, заключения, содержит 17 рисунков, 18 таблиц, список использованной литературы (45 источников). Основной текст работы изложен на 80 страницах.

Глава 1 Литературный обзор в области исследования свойств ПЭТ и способов их переработки

1.1 Свойства ПЭТ

ПЭТ – это тип термопластичного полиэфира, который обладает превосходными механическими, электрическими и термическими свойствами. Кроме того, он обладает очень хорошей химической стойкостью, прозрачностью, стабильностью размеров и низким влагопоглощением. Наиболее важные свойства ПЭТ [3]: прозрачность и легкий вес, чрезвычайно низкая диффузия влаги через полимерную матрицу, исключительная размерная стабильность, отличная электрическая проницаемость, отличная химическая стойкость, экологическая устойчивость к растрескиванию, очень хорошая стойкость к тепловому старению, низкая ползучесть в широком диапазоне температур, хорошая стабильность цвета, отличная износостойкость, низкая вкусовая адсорбция, экономическая доступность и легкость процесса.

Более высокие упорядоченные закономерности в химической и геометрической архитектуре полимера приводят к кристаллизруемости матрицы ПЭТ. ПЭТ с высокой кристалличностью обладает более высокой температурой стеклования по сравнению с аморфным ПЭТ, а также обладает такими механическими свойствами, как высокий модуль, ударная вязкость, жесткость, прочность на растяжение, твердость и большая стойкость к растворителям. Ударная прочность материала уменьшается с увеличением кристалличности [4].

Структуры гомологичных полиэфиров приведены в таблице 1. Для линейных ароматических сложных полиэфиров температура плавления уменьшается с уменьшением концентрации сложноэфирных групп. Однако изменение температур плавления с увеличением количества метиленовой

группы между двумя сложноэфирными связями, присутствующими в основной цепи, имеет заметный характер.

Таблица 1 – Гомологичные полиэфиры с повторяющимся фрагментом

Серия	Структура основного фрагмента
1. Поли(алкилен бифенил-4,4'-дикарбоксилат)	
2. Поли(п-фенилен алкандиоат)	
3. Поли(алкилен терефталат)	
4. Поли(алкилен сукцинат)	
5. Поли(декаметилен алкандиоат)	
6. Поли(алкилен адипат)	

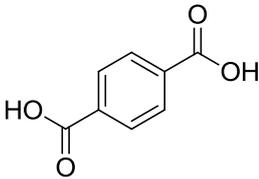
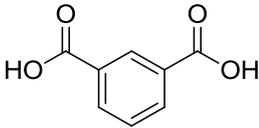
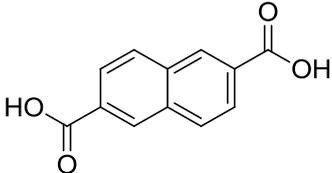
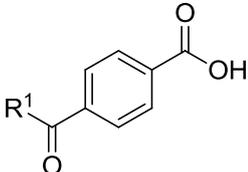
Сложные полиэфиры представлены в таблице 2. С увеличением метиленовых групп в повторяющемся звене полимер ведет себя как линейный полиэтилен (полиметилен). Таким образом, точки плавления для пяти сложных полиэфиров среди доступных классов, как видно, сходятся к температуре плавления полиметилена. В случае шестого класса,

поли(алкиленадипаты) ведут себя по-разному. Интересно отметить, что температура плавления для полимеров с нумерованными метиленовыми группами в алифатическом фрагменте значительно ниже, чем температура плавления для полимеров, состоящих из четного числа метиленовых групп. Но это считается справедливым только для тех полимеров, которые получены методами конденсационной и перегруппировочной полимеризации.

Таблица 2 – Реагенты для синтеза ПЭТ

Тип	Соединение	Структура	Свойство
Диолы	Этиленгликоль	<chem>HO-CH2-CH2-OH</chem>	Формирование ПЭТ волокна класса
	Диэтиленгликоль	<chem>HO-CH2-CH2-O-CH2-CH2-OH</chem>	Улучшает красящую способность волокон и снижает температуру плавления
	Бисфенол А	<chem>Oc1ccc(cc1)[C@H](c2ccc(O)cc2)C3=CC=CC=C3</chem>	Улучшает жесткость расплава
	ЭГ конечная группа	<chem>^1OR-CH2-CH2-OH</chem>	Снижение гидроксильного числа, которое улучшает термостойкость
	ДЭГ конечная группа	<chem>^1OR-CH2-CH2-O-CH2-CH2-OH</chem>	Снижение гидроксильного числа, которое улучшает термическую стабильность и гибкость
	ДЭГ фрагмент	<chem>~O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-O~</chem>	Улучшение механических свойств
	Винильная конечная группа	<chem>C=CCOc1ccc(cc1)~</chem>	Конечная группа функционализации ПЭТ

Продолжение таблицы 2

Тип	Соединение	Структура	Свойство
	Терефталатная кислота		Образование концевых карбоксильных групп и ацетальдегида приводит к пожелтению полимера и снижению гидролитической и термической стабильности.
Двухосновные кислоты	Изофталатная кислота		Стойкость к растрескиванию под напряжением и температура плавления
	2,6-Нафтален-дикарбоновая кислота		Улучшает механические свойства и снижает газопроницаемость
	ТФК фрагмент		Улучшает гидролитическую и термическую стабильность при снижении кислотности

Плотность кристаллического ПЭТ составляет $1,455 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность аморфного ПЭТ составляет $1,333 \text{ г/см}^3$ [5]. Однако ПЭТ кристаллизуется медленно в отсутствие пластификаторов, что создает трудности во время обработки посредством литья под давлением. В случае пленок кристалличность индуцируется механическими операциями.

1.2 Способы получения вторичной ПЭТ флексы при использовании механических способов

Вторичная переработка бутылок из полиэтилентерефталата разделяется на этапы: подготовка поступающих бутылок и измельчение ПЭТ бутылок в хлопья.

«В процессе подготовки ПЭТ бутылок необходимо производить их очистку от загрязнений. Этот этап осуществляется различными способами:

- обработка в воде с применением моющих компонентов или без них;
- гравитационное разделение – обработка неводным раствором.

Самым доступным и менее затратным является способ отмывания ПЭТ бутылок использование водных и неводных сред в агрегатах, которые работают в периодическом или непрерывном режиме» [23].

После двух-трехступенчатой очистки поступающего сырья уже производится дробление ПЭТ отходов и их сушка.

До недавнего времени было принято считать, чтобы достичь лучшего результата очистки вторичного ПЭТ, необходимо использовать большие объемы воды. В связи с этим наибольшее распространение имеют дробилки «мокрого» действия, моечные комплексы периодического действия, которые включают несколько этапов, в данном оборудовании ПЭТ отходы начинают промываться водой уже при предварительном дроблении. Также применяются шнеки пропитывающие, в которых ПЭТ материалы предварительно замачиваются в воде и в таком виде транспортируются. Таким образом получается, чтобы получить «чистый» ПЭТ материал требуется затратить огромное количество воды и применять сложные многоступенчатые системы очистки стоков [41].

Компанией В+В Anlagenbau разработана «сухая» технология очистки поступающих на переработки ПЭТ отходов. Данная технология позволяет проводить очистку ПЭТ материалов от 96% загрязнений на первом этапе сухой очистки. Применение разработанного устройства снижает использование воды для очистки в 3 раза. Удаление большого объема поверхностных загрязнений достигается за счет повышения трения ПЭТ

хлопьев, которые предварительно были получены измельчением ПЭТ отходов.

Рассмотрим основные этапы переработки ПЭТ отходов в хлопья.

- Сбор отходов и их сортировка: на начальном этапе проводится сортировка поступивших ПЭТ бутылок по цвету, также удаляются крышки, кольца и этикетки, если это возможно. Производить удаление возможно, как с применением ручного труда, так и механизированным способом, то есть измельченные отходы необходимо пропустить через флотационный аппарат.

«Оптимальным объектом для переработки является спрессованная кипа (пресс-пакет) из бесцветных ПЭТ бутылок (окрашенные бутылки должны быть отсортированы и переработаны отдельно).

Особенно тщательно необходимо удалять бутылки из поливинилхлорида (ПВХ), так как даже незначительные количества ПВХ могут вызвать материальную деградацию и даже повредить оборудование в процессе переработки. Приемлемое содержание ПВХ в перерабатываемом ПЭТ – 0,25 %. В настоящее время автоматизированное сортирующее оборудование позволяет отделять ПЭТ от других пластмасс.

Производителями оборудования предлагаются стандартные установки по обнаружению и извлечению ПВХ и других нецелевых полимеров, линии автоматической сортировки ПЭТ бутылок и полимеров, пакетировочные прессы, динамические сепараторы» [20].

- Прессование отходов: «необходимость прессовать возникает при удаленности места переработки от места сбора и хранения. Перевозить воздух невыгодно – а непрессованные ПЭТ бутылки именно воздухом и являются. Поэтому перед перевозкой бутылки следует пропустить через пакетировочный пресс. Рекомендуются перед прессованием откручивать колпачки: в этом случае потребуется меньшее усилие» [21].

- Измельчение: «измельчители пластмасс превращают бывшие бутылки в полупродукт. Разного цвета бутылки и обрабатывать нужно по отдельности, конечный продукт будет сдаваться также по цвету. Самые дорогие –

прозрачные флексы, дешевле – синие, еще дешевле – зеленые, самые дешевые – коричневые.

Для измельчения бутылок используется измельчитель роторного типа. Измельчитель оснащен высоконапорным вентилятором для удаления измельченного продукта из зоны резания и транспортировки его в приемное устройство, или в моечную машину. Размер полученных на измельчителе хлопьев определяется классификационной решеткой (от 3 до 25 мм). Физико-химические свойства исходной ПЭТ флексы при таком измельчения практически не изменяются.

Отходы загружаются в измельчитель одновременно с водой. В результате интенсивного ударного воздействия происходит отделение загрязнений с поверхности изделий и их перевод в моющую среду. Соотношение подаваемых отходов и воды составляет 1:10–1:15. Как правило, вода для промывки подается в аппараты противотоком» [28].

На рисунке 1 представлена фотография измельченных ПЭТ отходов.



Рисунок 1 – Измельченные ПЭТ отходы

- «Мойка хлопьев: ПЭТ хлопья нужно очистить от загрязнений. Флексы загружают в специальный моечно-сушильный комплекс, предназначенный для полимеров, в котором происходит отделение хлопьев от посторонних примесей» [24].

«Частицы пробок, колечек на моечном оборудовании отделяются практически на 100 %, поэтому их можно предварительно не разделять.

В качестве моющей жидкости для мойки ПЭТ крошки используются 0,02 % раствор каустической соды.

С использованием грузоподъемных механизмов дробленые ПЭТ хлопья загружаются в ванну замачивания. В этой ванне происходит процесс замачивания ПЭТ хлопьев. Данная ванна используется как флотационная емкость для сепарации материалов с разными относительными плотностями, как например, РР и РЕ колпачки, этикетка и отрывные кольца. Данные материалы удаляются с поверхности воды, в то время как обработанный материал тонет и передается со дна ванны посредством внешнего наклонного шнека в динамическую центрифугу.

- Динамическая центрифуга: мойка-очиститель – динамическая центрифуга, оснащена специальными ситами и лопатками, которые обеспечивают жесткую мойку хлопьев. Она используется для удаления этикеточной бумаги, которая превращается в очень маленькие кусочки, которые с помощью комбинации эффекта использования воды и механических лопастей выдавливаются через сито, а также для удаления липких загрязнений, таких как клей, сок или остатки сахара. По центрифуге хлопья подаются вверх и пневмотранспортом транспортируются в циклон, из которого попадают в ванну горячей мойки.

- Ванна горячей мойки: вода, нагретая в ванне встроенными электрическими тэнами до 60°–80°С, а также система барботажа и встроенные лопатки, т.е. совместное воздействие горячей воды с использованием тринатрий фосфата и трения, а также взаимодействие частиц между собой при вращении обеспечивают хорошую отмывку от загрязнения. Так же данная ванна, как и предыдущая, используется как флотационная емкость. Затем обработанный материал передается со дна ванны посредством внешнего наклонного шнека в динамическую центрифугу, а оттуда посредством пневмотранспорта

транспортируется в циклон, из которого попадают в ванну холодной мойки» [36].

- «Ванна холодной мойки: на этой стадии в ванне холодной мойки происходит окончательная мойка. Из ванны холодной мойки внешним наклонным шнеком продукт подается в динамическую центрифугу.

- Динамическая центрифуга: основная функция заключается в центробежном отжиме от воды из ПЭТ хлопьев и подготовке их к стадии сушки. Из центрифуги продукт подается системой пневмотранспорта в циклон накопитель.

Загрязнения, отмытые с ПЭТ флексов (хлопьев) оседают на дне и сетках центрифуг. Образовавшийся осадок удаляется из всех ванн и центрифуг периодически при полном их осушении. Частота осушения и чистки ванн и центрифуг зависит от степени загрязнения перерабатываемого сырья. При переработке относительно чистых бутылок операции по осушению и чистке должны производиться после 4-6 смен, а при переработке сильно загрязненного материала – в конце каждой смены. Поступление свежей воды составляет приблизительно 2-4 литра в минуту. Промывную воду обычно фильтруют и снова вводят в цикл» [30].

- Экспресс-проверка качества промывки (удаление клея): отсутствие серо-коричневого налета на поверхности хлопьев после термообработки при $t = 180^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. в термошкафу. Налет могут давать как остатки клея, так и наличие ПВХ» [44].

- Сушка и упаковка ПЭТ хлопьев: из циклона-накопителя ПЭТ хлопья (флексы) подаются в дозатор, а из него равными порциями (для улучшения качества сушки) в систему трубопроводов общей длиной 6 метров, по которому горячим воздухом в системе пневмотранспорта подаются уже в сухом виде в бункер-накопитель, откуда поступают на фасовку. В секции сушки установлена одна воздуходувка, в которой воздух нагревается 8-ю электрическими нагревателями. Температура воздуха контролируется и регулируется на главной панели управления. Защитные элементы

предотвращают перегрев при сбросе системы. Влажный воздух выдувается наружу. Излишки тепла выводятся водяным охлаждением и пневмотранспортом» [34].

«Сушка измельченных отходов после их отмывки осуществляется в сушилках, работающих по принципу взвешенного слоя, ленточных, полочных и т. д.

Материал сушат до остаточной влажности 0,02-0,5% по ГОСТ 11736. Тщательная сушка принципиальна, поскольку наличие остаточной влажности при последующей переработке при повышенных температурах приводит к частичному гидролизу цепей и необратимому ухудшению физико-химических свойств полимера. В связи с тем, что очистка и отмывка отходов позволяют значительно повысить свойства получаемых из них изделий, постоянно совершенствуются технологии этих процессов.

Насыпная плотность ПЭТ хлопьев размером 5–10 мм составляет 200–300 кг/м³.

Из одной бутылки можно получить от 35 до 40 граммов хлопьев. Коэффициент использования грязной ПЭТ бутылки – 0,7» [29].

На рисунке 2 приставлена схема технологического процесса переработки ПЭТ бутылок.

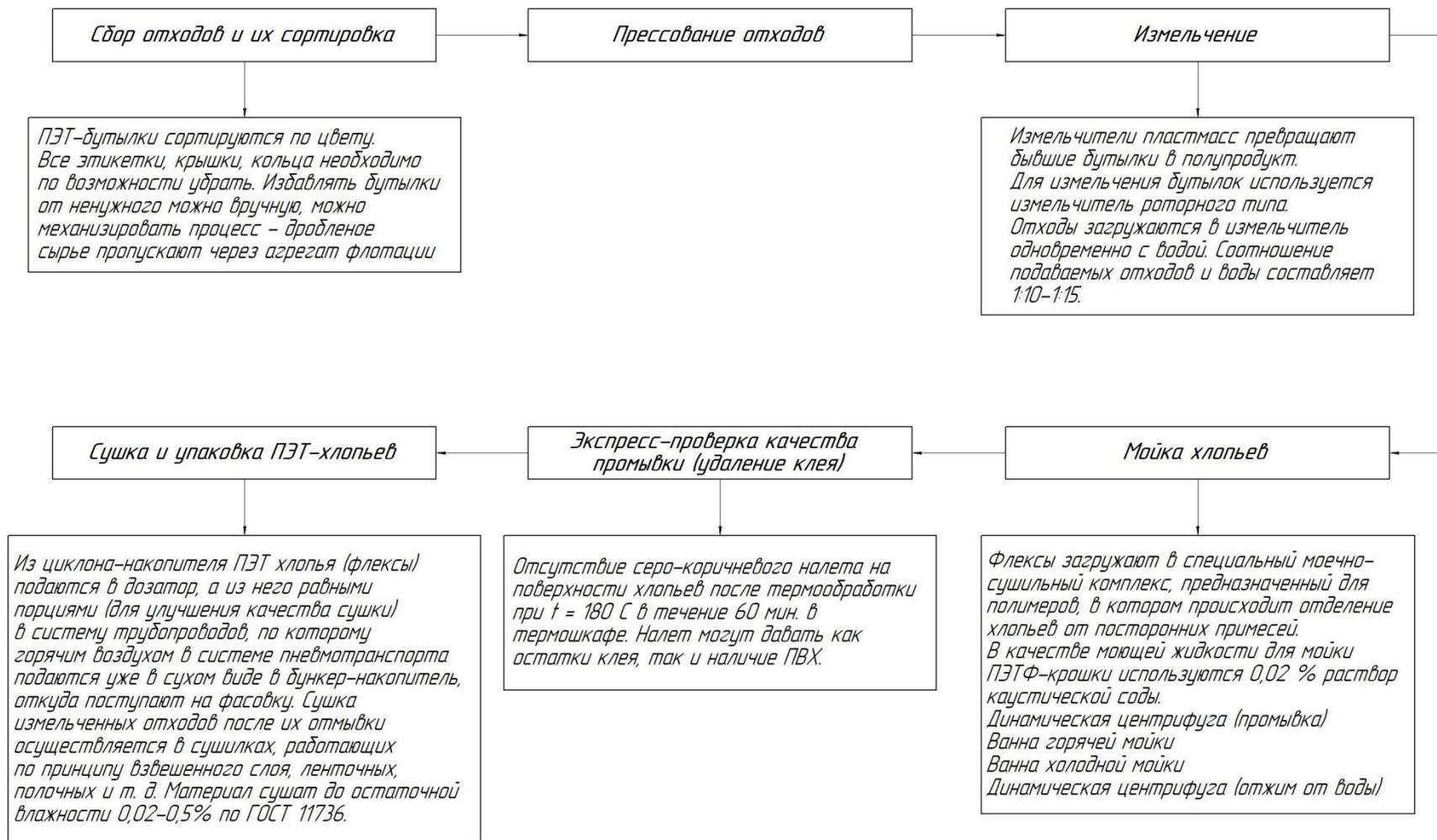


Рисунок 2 – Схема технологического процесса переработки ПЭТ бутылок

1.3 Проблемы при переработке ПЭТ

При переработке ПЭТ отходов возникают проблемы такие как чувствительность к нагреву; влияние скорости сдвига на изменение вязкости материала; обязательная просушка; наличие примесей. Необходимо учитывать, что при переработке ПЭТ во вторичные материалы нужно непрерывно отслеживать степень просушки хлопьев, так как при использовании вторичного сырья с повышенным содержанием влаги ухудшает качество и свойства получаемых материалов. Так же требуется уделять внимание на наличие поливинхлорида и полиэтилена. При переработке ПЭТ отходов их присутствие приводит к интенсивной деструкции полимера, так как при нагревании ПЭ и ПВХ выделяют соляную кислоту. Максимальная концентрация данных веществ не должна превышать 50 промилле.

Процесс переработки и сушки вторичного ПЭТ оказывает влияние на вязкость (потеря). Это обусловлено воздействием температуры, деформирующими действиями и наличием загрязняющих компонентов. Из-за воздействия данных факторов снижается молекулярная масса полимерного материала.

Одним из факторов, снижающих качество получаемой ПЭТ флексы является наличие загрязнителей. Для определения степени загрязнения поступающих на переработку ПЭТ разработана Методика определения степени загрязнения входящего сырья (МИ 202-08-2017). Согласно данной Методики ПЭТ можно разделить на следующие степени загрязнения:

- низкая – через ПЭТ бутылку полностью просматриваются предметы, на поверхности имеются незначительные загрязнения;
- средняя – через ПЭТ бутылку предметы просматриваются с трудом, на поверхности множественные следы загрязнений;

- сильная – через ПЭТ бутылку невозможно рассмотреть предметы, на поверхности значительные загрязнения.

В зависимости от степени загрязнения определяется длительности промывки ПЭТ. Для того, чтобы была возможность дальнейшего применения ПЭТ отходов, необходимо внедрять технологию, позволяющую промывать, очищать от посторонних примесей и измельчать поступающие ПЭТ во флексу, отвечающую требованиям нормативной документации.

1.4 ПЭТ флекса как сорбционный материал нефтепродуктов

«Использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ) при создании новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью для очистки вод, очень перспективно. Материалы доступны, легко перерабатываются традиционными методами - литьем под давлением, прессованием, выдуванием, экструзией и пр. [1, 4], модифицируются наполнением и имеют хороший комплекс физико-химических свойств» [7].

«Переработка ПЭТ отходов в ПЭТ флексу позволит применять ее в качестве нефтесорбентов – материалов, которые используются для сбора нефтепродуктов и нефти с поверхности водоемов» [7].

«Известно использование углеродных сорбентов как катализаторов и поглотителей для очистки питьевой и сточной воды [16]. В промышленности широко применяются активные угли, графеновый сорбент, фуллерены, углеродные волокна (вискум, бусофит, перлит, терморасширенный графит (ТРГ)). Также используют вспененные полимерные и волокнистые материалы в качестве сорбентов для очистки воды и воздуха, сорбции нефтепродуктов, извлечения тяжелых металлов и других ценных компонентов [39]. Полимерные пористые материалы (ППМ) становятся конкурентами традиционным фильтрующим загрузкам, таким как керамика и металлокерамика, фильтровальные ткани, бумага и др. Разнообразные

методы получения ППМ на основе широкого ассортимента полимеров позволяет применять полимерные фильтры в системах водоподготовки и водоочистки, в медицинской и микробиологической промышленности [14].

Технология вспенивания таких пластиков как полистирол (ПС), полиуретан (ПУ) давно применяется и достаточно широко распространена [1], [6], в тоже время для ПЭТ и ПЭ она используется крайне редко.

Использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) при создании новых сорбентов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, для очистки вод очень перспективно. Эти материалы доступны, легко перерабатываются, модифицируются, отличаются высокими показателями физико-химических свойств» [12].

«Из многочисленных методов очистки воды наиболее перспективным считается сорбционный метод, позволяющий эффективно производить очистку воды от загрязняющих веществ различной природы» [13].

«Проведены исследования по возможности применения полиолефинового флекса в качестве нефтяного сорбента. Флекс в основном состоит из полипропилена и поливинилхлорида и их сополимеров, а также включений полиэтилентерефталата. Полученные результаты позволяют сделать вывод о достаточно высокой нефтеемкости полиолефинового флекса по отношению к изученным образцам нефти и нефтепродуктов, являются дешевым нефтяным сорбентом, конкурентно способным по отношению к промышленным образцам, имеющим более высокую товарную стоимость» [12], [18].

«Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавучесть. Эффективность сорбентов для сбора нефти оценивают в первую очередь по значению нефтеемкости. Высокое водопоглощение можно устранить практически для всех материалов дополнительной гидрофобизацией. Материалы с низкой плавучестью могут эффективно использоваться в изделиях с армирующей оболочкой – бонах, матах, салфетках и др.

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье [40]. Свойства некоторых материалов, которые используются при сборе нефти или служат основой для получения нефтяных сорбентов. Был проведен анализ свойств сбора нефтепродуктов у различных синтетических органических материалов» [35]. В таблице 3 представлены полученные данные.

Таблица 3 – Свойства синтетических органических материалов, применяемых для сбора нефти

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Полиэтилентерефталат:			
гранулы	9,3	4,5	0
волокно	7,0-12,0	6,0-11,5	80-90
Полипропилен:			
гранулы	1,6	0,8	0
волокно	12-40	1-6	40-80
Шины измельченные	3,6	7,2	55
Каучуковая крошка	5,1	0,3	0
Смола			
карбамидоформальдегидная:			
куски	23,3	0,1	0
порошок	39,6	0,1	60
Фенолформальдегидная смола (порошок)	4,4	14,5	0
Поролон:			
листовой	14,5-35,2	1,3-25,9	75-85
гранулированный	36,9	30,7	-
Синтепон	46,3	42-52	94
Лавсан (волокно)	4,7-14,1	4,3-13,9	60-82

1.4.1 Пенополимерные сорбенты

«Пористые полимерные сорбенты находят широкое применение для сбора нефти и нефтепродуктов, поскольку производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производства. Открытая чистая структура и высокая олеофильность материалов обеспечивают эффективность их использования в качестве нефтепоглотителей. Типичными представителями таких сорбентов служат поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и др. [24–26]. Такие материалы способны поглощать порядка 50 г нефти на 1 г сорбента, характеризуются высокой скоростью сорбции, плавучестью после сбора нефти. Отличительная особенность данных сорбентов – возможность регулирования ячеистой структуры в широком диапазоне в процессе получения.

Разработанные сорбенты отличаются высокой селективностью по нефти и нефтепродуктам, технологичностью применения в аварийных условиях, возможностью их оперативного сбора с водной и грунтовой поверхности для отделения от нефтепродуктов, а также способностью к многократной регенерации» [47].

1.4.2 Сорбенты, получаемые из вторичных полимерных материалов

В «лабораторных условиях проводились исследования полимерных материалов в качестве сорбентов для удаления нефтяных пленок малой толщины. Эти сорбенты были синтезированы на основе таких промышленных каучуков, как СКН-26, СКС, ДССК, путем окислительного хлорофосфорилирования» [22].

Из «вторичного полиэтилентерефталата возможно получение мелкодисперсного порошка. Процесс его изготовления заключается в осаждении полимерного материала из раствора в бензиловом спирте с внесенным пластификатором (дибутилфталат)» [26]. Получаемый сорбент позволяет достигать высокой эффективности при очистке воды от нефти и

нефтепродуктов (порядка 99%), а также от тяжелых металлов (гидроксид меди (Cu) – до 85%, оксид свинца (Pb) – до 58%).

Учеными были разработаны пенополимерные сорбенты из смеси вторичного полиэтилена с АБС-сополимера путем механического синтеза при нагреве до 140 – 280°C. Данные сорбенты позволяют осуществлять сбор нефтепродуктов и нефти с одной поверхности. Пенополимерные сорбенты могут применяться многократно, не теряя своих первоначальных свойств. Стоит отметить, что по суммарной эффективности данные сорбенты превосходят сорбенты, изготовленные из первоначальных компонентов смеси. Наибольшие показатели сорбции: нефть – 30,6 г/г, дизельное топливо – 25,2 г/г, масло компрессорное – 20,0 г/г, масло трансформаторное – 19,6 г/г.

Существует метод получения порошкообразных сорбентов для нефтепродуктов, получаемых из полифенолов «(упаковочная пленка, отходы кабельной продукции, тара и т.д.). Он основан на охлаждении раствора полимера до парафинообразной массы в среде алкилбензолов, n-алканах и дальнейшем измельчении в водной среде, отгонки растворителя и последующая сушка. Получаемый порошкообразный сорбент позволяет связывать пятна нефти за счет адгезионных сил» [22]. Данный процесс позволяет достигать высоких результатов при удалении пятен нефти и нефтепродуктов.

1.4.3 Сорбент, получаемые из синтетических полимерных материалов

К данной категории можно отнести криогель-сорбент, который получается путем соединения железосодержащего осадка (отходы водозабора) и поливинилового спирта. Для того, чтобы использовать криогель-сорбент, необходимо его нанести на подготовленный материал. Им может служить нетканый хлопчатобумажный материал (целлюлоза) с толщиной 1,3 мм, который пропитывается водной суспензией поливинилового спирта с наполнителем, далее производится заморозка при

температуре -22°C на протяжении 20 часов. Следующим этапом является разморозка при температуре -22°C в течение 4 часов. По истечении времени получается криогелевый материал с макропористой структурой, обладающий эластичными, упругими и термоустойчивыми свойствами.

1.4.4 Сорбенты по технологии Melt Blowing

«В настоящее время в качестве высокоэффективных адсорбентов нефти и нефтепродуктов все более широкое применение находят синтетические волокнистые материалы, полученные методом распыления расплава полимера газовым потоком (Melt Blowing) [15, 16]. В качестве сырья используют гранулированные полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, а также вторичные термопласты, полученные путем утилизации пластиковых бутылок, одноразовых шприцев, пакетов, посуды и др. Такие материалы представляют собой волокнистую массу из когезионно скрепленных в местах контакта полимерных волокон. Когезионные контакты между волокнами позволяют исключить использование в производстве таких материалов дополнительных процессов иглопробивания, сшивания и т.п. Технология Melt Blowing позволяет придавать сорбирующим элементам формоустойчивость и конструктивную определенность.

Основными параметрами Melt Blowing материалов, определяющими их сорбционные характеристики, являются плотность и диаметр волокон, которые варьируют в пределах $0.05\text{--}0.5\text{ г/см}^3$ и $5\text{--}500\text{ мкм}$ соответственно [15]. Другими характерными свойствами являются высокая адсорбционная способность к нефти и нефтепродуктам, большой объем пустот между волокнами, проницаемость для жидкостей и газов. Нефтеудерживающая способность данных сорбентов в статических условиях достигает более 30 г/г , значительно превосходя по этому параметру предназначенные для сбора нефтепродуктов традиционные композиционные материалы. Изготовленные в виде рулонов, шлангов, плавающих подушек они могут служить для удаления нефти с поверхности воды, защиты берегов водоемов и сбора

вытекших нефтепродуктов при аварийных ситуациях на предприятиях и транспорте. Данные сорбенты обладают высокой способностью к регенерации без значительной потери сорбционной емкости при последующих применениях» [27].

«По технологии Melt Blowing разработан высокоэффективный волокнистый сорбент на основе товарного полипропилена, полиэтилентерефталата либо отходов изделий из данных полимеров [17]. Сорбент представляет собой тонковолокнистую ватоподобную массу с диаметром волокна 100–250 мкм, насыпной плотностью 110–180 кг/м и порозностью 81–81,5%. Для сорбента на основе полипропилена поглотительная емкость по сбору нефтепродуктов в режиме промокания составляет 7,0–22,0 г/г, сорбционная способность по сбору нефтепродуктов в режиме безнапорной фильтрации 5,0–9,0 г/г, на основе полиэтилентерефталата – 8,0–13,0 г/г и 3,0–9,0 г/г соответственно. Материал регенерируемый, его свойства полностью восстанавливаются после механического отжима, который можно повторять до 50 раз. Он намного легче воды и характеризуется высокой плавучестью. Его можно применять при температурах ниже нуля. Исследования эффективности использования волокнистых Melt Blowing сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и грунтовых поверхностей описаны в работе» [42].

В таблице 4 показаны основные свойства рассматриваемых сорбентов.

Таблица 4 – Свойства сорбентов в виде волокон

Наименование сорбента	Свойства
Волокна из отходов полипропилена	Высокая устойчивость к воздействию органических и минеральных кислот, щелочей. Высокая рабочая температура (90 – 100°C)

Продолжение таблицы 4

Наименование сорбента	Свойства
Волокна из отходов полиэтилентерефталата	Устойчивость к воздействию кислот, окислительных и восстановительных реагентов, органических растворителей, но подвержены воздействию щелочей. Высокая рабочая температура (140°C)

«Важнейшим способом получения пористых материалов является вспенивание с помощью специальных химических добавок, вводимых в полимер, – порофоров. Порофор – это химические соединения, которые при нагревании разлагаются, выделяя газ CO_2 , вспенивающий полимер. Для изделий, у которых прочность не имеет решающего значения, пористая структура дает значительную экономию материала» [25]. Наиболее оптимальным составом является смесь в следующем соотношении 10(ТРГ):100(ПЭТ флекса):2 (CF 40E), где ТРГ – терморасширенного графита, CF 40E – вспенивающий агент (порофор).

1.4.5 Полимерный сорбционный материал ПСМ-1

На основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) разработан сорбционный материал, представляющий собой белый порошок, который получается при осаждении ПЭТ ацетоном из смеси дибутилфталата (пластификатор) и бензилового спирта (растворитель). Данный порошок получил название полимерный сорбционный материал (далее – ПСМ-1).

ПСМ-1 применяется для очистки поверхностных и сточных вод от нефтепродуктов, используется как связующих компонент для изготовления таблетированных сорбентов ТС-1, ТС-2 (основа – окисленный и терморасширенный графит). Изготовления ПСМ-1 осуществляется из отходов ПЭТ путем фазоинверсионного перехода полиэтилентерефталата, который растворен с в бензиловом спирте и дибутилфталате, из жидкого в

твердое состояние. В таблице 5 приведены физико-химические показатели ПСМ-1.

Таблица 5 – Физико-химические показатели ПСМ-1

Показатель	Значение
Внешний вид	белый мелкодисперсный порошок
Размер отдельных частиц, мкм	15-80 мкм
Токсичность	не токсичен
Насыпная плотность	0,54 г/см ³
Насыпная плотность при уплотнении	0,64 г/см ³
Нефтеемкость, г/г	1,7-4,5 г/г
Активность по метиленовому голубому, мг/г	не менее 150 мг/г
Активность по йоду, %	не менее 26%

Для того, чтобы вторичный ПЭТ начал растворяться в фенолах аминок- и хлорпроизводных, необходимо их нагреть. В смеси растворителей ДБФ – БС вторичный ПЭТ переходит в форму легкоподвижной жидкости при температуре от 150°С до 170°С.

Понижение температуры получаемого раствора до комнатной позволяет вторичному ПЭТ оседать в виде порошка, который в дальнейшем используется как сорбент для удаления нефтепродуктов из воды.

Изучение сорбционных свойств получаемого материала из вторичного ПЭТ и анализ результатов очистки воды от нефтепродуктов позволил получить статистические данные, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость эффективности очистки воды от нефтепродуктов от массы применяемого сорбента

Масса сорбента, г на 100 мл воды	Концентрация нефтепродуктов, мг/л		Эффективность очистки, %
	Начальная	Конечная	
0,25	128,4	10,1	92,1

0,50	128,4	1,4	98,9
0,75	128,4	1,2	99,1
1,00	128,4	1,1	99,1

Из таблицы видно, что при повышении массы получаемого сорбента в воде, достигается высокая степень очистки воды от нефтепродуктов.

1.4.6 Патентный поиск

Проведен анализ патентной базы по изготовлению сорбентов, получаемых из ПЭТ флексы и других полимеров. В таблицу 6 сведены полученные данные по существующим полезным моделям, технологиям и продуктам.

Таблица 7 – Результаты патентного поиска

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Сорбент для очистки и обезвреживания отходов, загрязненных нефтепродуктами	RU 2 534 547 С1	Саркаров Р.А., Селезнев В.В., Бариева Д.И., Гержберг Ю.М.	«Изобретение относится к сорбентам, предназначенным для очистки поверхностей от углеводородных загрязнений. Сорбент для очистки и обезвреживания отходов, загрязненных нефтепродуктами, содержит негашеную известь, технический жир и алюмометилсиликонат натрия при следующем соотношении компонентов, мас. %: технический жир - 0,20-2,40; алюмометилсиликонат натрия - 0,05-0,13 и известь негашеная – остальное» [11]. «Техническим результатом является обеспечение улучшения обезвреживания отходов, загрязненных нефтепродуктами, за счет повышения прочности гидрофобной оболочки на продуктах обезвреживания. Изобретение

			относится к сорбентам, предназначенным для очистки различных поверхностей
--	--	--	---

Продолжение таблицы 7

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
			от углеводородных загрязнений, и может быть использовано для очистки и утилизации отходов и грунтов, загрязненных нефтепродуктами» [11].
Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей	RU 2206393 С1	Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Т.Н., Левчук Е.П., Кондратюк В.А.	«Изобретение относится к получению гидрофобных сорбентов для очистки растворов от нефтезагрязнений и других органических примесей и может быть использовано в различных отраслях промышленности для очистки судовых льяльных балластных вод, а также при ликвидации аварийных разливов нефти по поверхности водоемов. Исходный пористый неорганический материал» «Исходный пористый неорганический материал - вспученный вермикулит обрабатывают раствором полиэтилентерефталата в хлоруксусной кислоте или раствором полипеноуретана в полярном органическом растворителе при комнатной температуре, перемешивая смесь в течение времени, достаточного для покрытия пленкой гидрофобизатора внешней и внутренней поверхности пор материала, сорбент промывают водой и сушат на воздухе. Изобретение позволяет получить химическое покрытие без изменения удельной поверхности

			сорбента и повысить нефтеемкость» [18].
--	--	--	---

Продолжение таблицы 7

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Способ получения сорбционного материала для очистки сточных вод от нефтепродуктов	RU 2590999 C1	Бухарова Е.А., Татринцева Е.А., Ольшанская Л.Н.	«Изобретение относится к сорбентам для очистки вод от нефтепродуктов. Сорбент получения растворения отходов полиэтилентерефталата в органическом растворителе» [19]. «В качестве растворителя используют бензиловый спирт, который вводит пластификатор - дибутилфталат. Раствор перемешивают при температуре 15° С со скоростью 75-100 об / мин в течение 10 мин.
			Далее производят охлаждение смеси до комнатной температуры при перемешивании до выпадения мелкодисперсного порошка. Порошок совмещают с ацетоном в среде 1: 2 до образования пористой структуры, удаляют остатки ацетона путём фильтрования и сушки. Технический результат заключается в получении из отходов гидрофобного материала, обладающего повышенной сорбционной емкостью нефти и нефтепродуктам» [19].

Патентные исследования показывают, что в зависимости от технологии переработки полиэтилентерефталата, введения в его состав дополнительных компонентов, получаются сорбенты для различных областей применения.

Выводы к главе 1

Изучение свойств полиэтилентерефталата позволило выявить важную особенность – возможность использования отходов ПЭТ в качестве вторичного материала.

Процесс переработки можно разделить на этап подготовки и этап непосредственного измельчения. Но существует проблема – ПЭТ отходы поступают с различной степенью загрязнения, что требует вводить в технологический процесс оборудование для мойки сырья перед переработкой, а также очистки от этикеток для обеспечения чистоты, получаемой флексы.

Анализ свойств ПЭТ флексы позволяет рассмотреть получаемый вторичный продукт в качестве поглотителя и катализатора для очистки сточных и питьевых вод от примесей, в частности от нефти и нефтепродуктов.

Такое применение возможно при определенном процесс переработки поступающих отходов ПЭТ, а также добавления специальных компонентов или получения форм (пластины, волокна).

Глава 2 Совершенствование технологического процесса механической переработки ПЭТ флексы для уменьшения примесей в готовой продукции

2.1 Анализ существующих технологий переработки ПЭТ на примере ООО «ЭкоРесурсПоволжье»

Существует несколько способов переработки ПЭТ отходов, которые можно разделить по способам воздействия: механический, химический, термический (таблица 8).

Если проводить сравнение указанных в таблице методов, то механическая переработка отходов ПЭТ является наиболее доступной, может работать с любыми объемами поступающего сырья, а также не оказывает негативного воздействия на окружающую среду.

Механическая переработка имеет свои ограничения и трудности:

- наличие наклеек на бутылках и клеев приводят к тому, что изменяется цвет и прозрачность ПЭТ флексы;
- плохо высушенный и содержащий влагу материал легко разрушается при переработке;
- необходимо производить тщательную сортировку ПЭТ флексы от посторонних примесей.

Для того, чтобы получить ПЭТ флексы высокого качества после переработки ПЭТ флексы необходимо выполнение следующих требований:

- минимизация засорения поступающих ПЭТ флексов бумагой, клеем, грязью, ПВХ;
- качество и однородность ПЭТ флексы должны быть стабильным;
- внутренняя вязкость должна быть сохранена близкой к первоначально поступающему сырью.

Таблица 8 – Способы переработки ПЭТ флексы

Способ переработки ПЭТ отходов	Описание способа	Степень загрязнения поступающих отходов	Эффективность переработки от общего объема поступающих отходов, %	Возможное применение получаемого продукты	Недостатки
Механический	Измельчение сырья с предварительной очисткой от примесей	Низкая, частично средняя	70 – 75	Упаковка, сырье для производства волокон, используемых для изготовления напольных покрытий, искусственных тканей, пластиковых изделий для строительства и автомобилестроения.	Незначительные количества ПВХ могут вызвать существенную потерю качества вторичного ПЭТФ
Химический	Пиролиз – термическое разложение в отсутствие кислорода.	Средняя, сильная	5	Полиэфиры для клеев, покрытий, производство ПЭТ Возможность получения: масло (23,1%), воск (15,9%), кокс (12,8%), H ₂ (0,06%), этилен (1,27%), пропилен (1,6%), CO ₂ (24,3%) и CO (21,5%). Возможность использования в качестве топлива, сырья для нефтехимической промышленности	Затраты на оборудование слишком высоки, для обеспечения рентабельности производства необходим большой товароборот. Выделение вредных веществ при переработке

Продолжение таблицы 8

Способ переработки ПЭТ отходов	Описание способа	Степень загрязнения поступающих отходов	Эффективность переработки от общего объема поступающих отходов, %	Возможное применение получаемого продукты	Недостатки
Термический	ПЭТ отходы сжигают в специально оборудованных печах различной конфигурации	Сильная	20 – 21	Сжигание с целью получения тепловой энергии, пиролиз для получения газообразных и жидких топлив. Теплотворная способность 2 т. пластиковых отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т. нефти (теплотворная способность нефти 46600 кДж/кг, ПЭТФ - 22700 кДж/кг).	Фильтры, очищающие вредные газы, сложны в производстве и использовании и не всегда обеспечивают необходимую степень очистки.

2.2 Разработка технологического процесса переработки ПЭТ флексы для уменьшения примесей в готовой продукции

2.2.1 Технологический процесс переработки ПЭТ

Переработка ПЭТ на предприятии на ООО «ЭкоРесурсПоволжье» относится к категории механического рециклинга, который предусматривает переработку не только чистых, но и загрязненных отходов. Получаемые после переработки остатки (ПЭТ флексы) в дальнейшем могут быть использованы в качестве вторсырья или смешиваться с исходным материалом.

Технологический процесс переработки поступающего сырья состоит нескольких этапов (рисунок 3).

Поступившее на переработку сырье (ПЭТ) загружается в дробилку №1, где происходит измельчение на сетке диаметром 20 мм для получения крупной фракции. Данная операция проводится с постоянной подачей воды для удаления загрязнений. Далее получившийся материал перемещается в 1-ую горизонтальную ванну, где в водной среде происходит дополнительное отбеливание, отмывание грязи и песка.

Следующим этапом является флотационное отделение этикеток от измельченных фракций ПЭТ в 1-ой двухшнековой флотационной ванне. Затем перерабатываемый материал помещается в «горячие» мойки, где под действием высокой температуры в среде едкого натра происходит тщательного удаление клея и загрязнений от ПЭТ.

После «горячих» моек происходит промывка сгустков клея и грязи во 2-ой горизонтальной ванне путем подачи технологической воды с последующим ее отводом на очистку.

Следующий этап очищения крупной фракции ПЭТ флексы от этикеток производится во 2-ой двухшнековой флотационной ванне. После ПЭТ флекса перемещается в дробилку №2 для измельчения на сетке диаметром 10 мм (мелкая фракция).

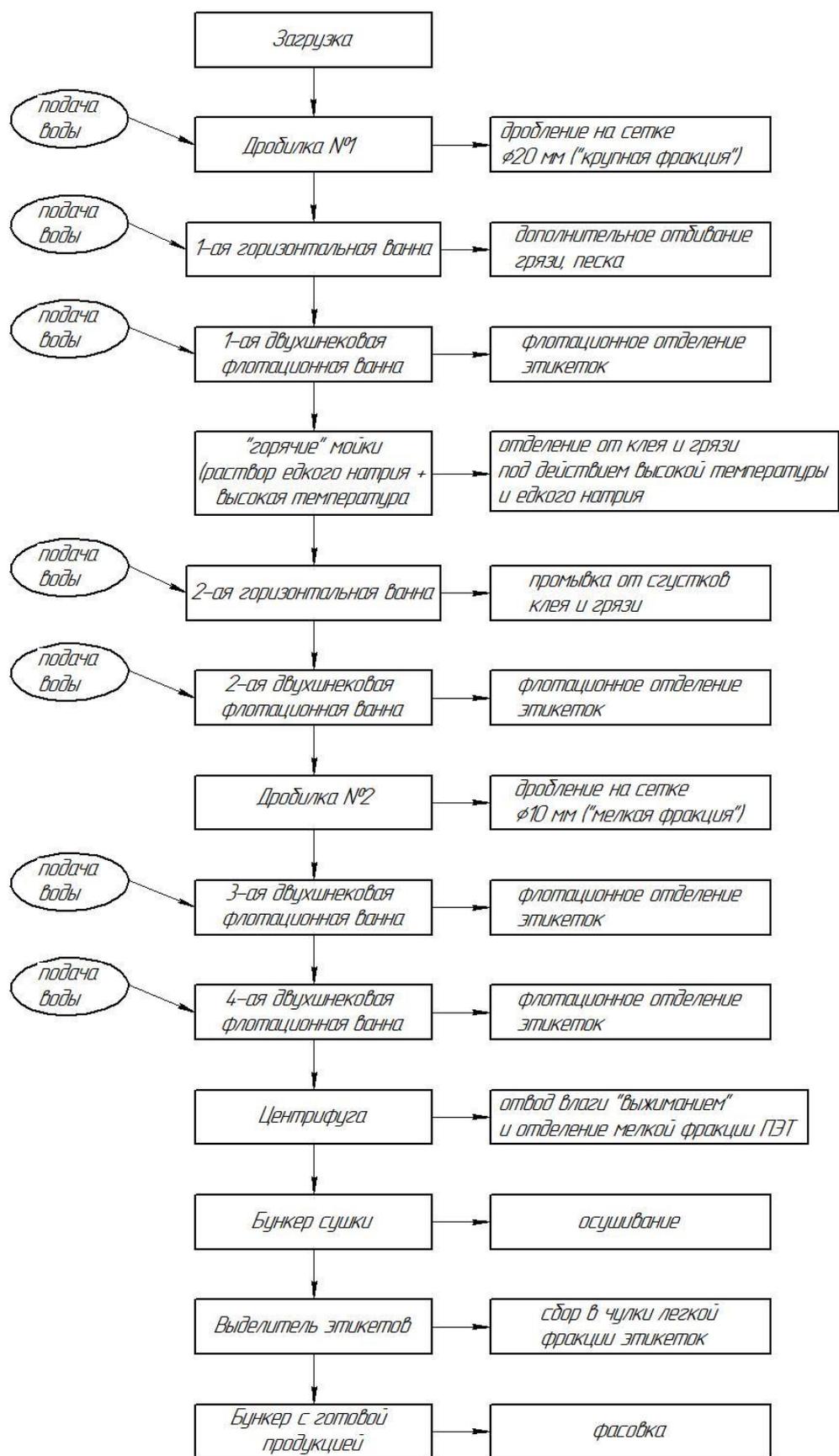


Рисунок 3 – Алгоритм технологических операций выполнения механической переработки ПЭТ

Последующими этапами является флотация мелкой фракции ПЭТ флексы в 3-ей и 4-ой двухшнековых флотационных ваннах. При флотации осуществляется подача чистой воды.

Влажный ПЭТ флекс загружается в центрифугу для отвода влаги «выжиманием» и удаления мелкой фракции, которая не подходит для дальнейшего вторичного применения. Далее производится сушка флексы в бункере при 110°-120°С.

На окончательном этапе переработки ПЭТ отходов производится сбор этикеток из флотационных ванн и выделителя этикеток в специальную тару – чулки для дальнейшей переработки. Полученная ПЭТ флекса перемещается в бункер с готовой продукцией для хранения и фасовки [32].

В таблице 9 представлены требования к поступающему на переработку сырью.

Таблица 9 – Требования, предъявляемые к перерабатываемым ПЭТ

Наименование показателя	ПЭТ бутылка светлая V до 5л	ПЭТ бутылка темная V до 5л
ПЭТ бутылка	прозрачная, голубая, микс светлый не менее 96%	коричневая, зеленая, микс темный (включая светлую), не менее 97%
	прочие цвета не более 2%	белая, матовая
ПЭТ бутылка с жидкостью внутри	не допускается	
ПЭТ масло	не допускается	
Бутылки из-под бытовой химии, масел, растворителей	не допускается	
Металл (кроме обвязочной проволоки)	не допускается	
Посторонние включения	не допускается	

Продолжение таблицы 9

Наименование показателя	ПЭТ бутылка светлая V до 5л	ПЭТ бутылка темная V до 5л
Степень загрязнения		
1 категория	не значительные загрязнения	
2 категория	масса грязи, налипшей на бутылку более 10 %	
3 категория	масса грязи, налипшей на бутылку более 25 %	

В таблице 10 приведены сведения о получаемой на выходе флексе и побочным материалов.

Таблица 10 – Характеристика флексы и инородных примесей по окончании технологического процесса

Наименование показателя	1 сорт	2 сорт	Брак
Размеры хлопьев:			
от 0 до 2 мм	не более 5 %		более 5%
от 2 до 12 мм	не менее 93 %		менее 93 %
от 15 мм и более	не допускается		наличие
Инородные примеси, %			
бумага, металл, песок, резина и другие	не более 0,15 %		более 0,15 %
полимерная этикетка	не более 0,03 %		более 0,03%
полиэтилен (крышка)	не более 0,02 %		более 0,02%
ПВХ	не более 0,02 %		более 0,02%
прочее ЛПП	не допускается		наличие
Влажность	не более 2 %		более 2 %

Продолжение таблицы 10

Наименование показателя	1 сорт	2 сорт	Брак
Качество промывки	Хорошее (для прозрачных хлопьев)	Удовлетворительное (для прозрачных хлопьев)	-
	Удовлетворительно (для прочих цветов)	Неудовлетворительное (для хлопьев любого цвета)	-

С целью изучения существующих патентов в области переработки ПЭТ бутылок было проведено исследование научной базы. Результаты представлены ниже в таблице 11.

Таблица 11 – Патентный поиск по теме исследования

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Способ разделения смеси полимерных частиц	DE 2101091	Инго Шталь[DE], Аксель Холльштайн [DE], Ульрих Кляйне-Клеффманн[DE], Иринг Гайслер [DE], Ульрих Найтцель[DE]	Использование: разделение смеси полимерных частиц, состоящих из различных в химическом отношении частиц полимеров, имеющих несколько повышенный или, наоборот, несколько пониженный диапазон плотности. Сущность изобретения. Разделение проводят, по меньшей мере, в две стадии. На первой стадии полимерные частицы, имеющие различный диапазон плотностей, отделяют друг от друга по принципу разделения плотностей. Полученные

			фракции отделяют от
--	--	--	---------------------

Продолжение таблицы 11

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
			разделительной жидкости. На второй стадии поверхность полученных полимерных частиц с одинаковым диапазоном плотностей дополнительно обрабатывают и после их трибоэлектрического заряжения разделяют электростатически [11].
Электростатический сепаратор гранулированных пластиков - трибоэлектрическим зарядом в свободном падении электростатического сепаратора	DE3035649A1	Guenter Dipl Chem Dr Fricke Иринг Дипл Хим Доктор Гайслер	В электростатическом сепараторе из пластиковых смесей, смесь, доведенная до максимально однородного размера частиц 3-7 мм, загружается трибоэлектрически и вводится в сепаратор свободного падения. Между электродами поддерживается электростатическое поле 3-5 кВ/см, а компоненты концентрата и средняя фракция разряжаются. Перемешивание поддерживается на уровне 30-60° С во время зарядки. Средняя фракция возвращается в сепаратор. Electrodes от падающего вала сепаратора изолирующим слоем. Перемешивание до 3 компонентов могут быть успешно заменены очень простой операцией [12].

Продолжение таблицы 11

Название патента	Номер патента	Авторы	Сущность изобретения
Способ разделения смеси полимерных частиц	DE 2091224	Инго Шталь[DE] Аксель Холльштайн[DE] Ульрих Кляйне-клеффманн[DE] Иринг Гайслер[DE] Ульрих Найтцель[DE]	Изобретение относится к разделению смеси полимерных частиц примерно одинакового диапазона плотности, но различного типа с химической точки зрения. Сущность изобретения: смесь полимерных частиц, имеющих примерно одинаковый диапазон плотности, таких как полиэтилентерефталат и поливинилхлорид, разделяется электростатическим способом. Для трибозлектрического заряжения смесь подвергают тепловой обработке при 70 - 100 ^o C в течение по меньшей мере 5 мин [13].
Способ разделения смеси полимерных частиц	DE 2091223	Инго Шталь[DE] Аксель Холльштайн[DE] Ульрих Кляйне-клеффманн[DE]	Использование: изобретения относится к области разделения смеси полимерных частиц, состоящей из пластических масс различного типа с примерно одинаковым диапазоном плотности. Сущность изобретения: смесь подвергают электростатическому разделению по принципу свободного падения с предварительной поверхностной обработкой минеральной кислотой или раствором щелочи [14].

2.2.2 Выбор оборудования

«Большое внимание при переработке вторичного полиэтилентерефталата уделяется очистке и отмывке ПЭТ отходов, поскольку это позволяет значительно повысить качество получаемых из них изделий. Поэтому технологии этих процессов постоянно совершенствуются.

Наиболее простым и экономичным способом очистки принято считать отмывку отходов ПЭТ в водных и неводных средах на аппаратах непрерывного или периодического действия. Обычно, очистка ПЭТ отходов производится в две-три ступени, затем очищенный материал измельчается и сушится до 0,5 % остаточной влажности» [37].

При переработке ПЭТ флексы возникают проблемы, которые возможно решить, только путем усовершенствования технологической линии:

- Этикетки, насаженные всей поверхностью в горячем состоянии на бутылки, не могут быть отделены на обычных этапах предварительной мойки. Отделение является трудоемким, дорогостоящим и зачастую недостаточно эффективным процессом.

- Во многих регионах мира отмечается увеличение числа ПВХ-этикеток. После предварительной обработки паром или горячей водой этикетки из ПВХ по причине наличия их усадочных свойств либо не могут быть отделены, либо поддаются отделению в недостаточной степени.

- Сильно загрязненные бутылки могут быть предварительно очищены в достаточной степени либо только с высокими энергозатратами (например, с высоким расходом пара), либо наличие подобных бутылок приведет к чрезвычайно большому износу оборудования при осуществлении процессов измельчения, а также технологических процессов.

Решением данных проблем является установка на начальном этапе переработки ПЭТ флексы отделителя этикеток с дополнительной промывкой от загрязнений.

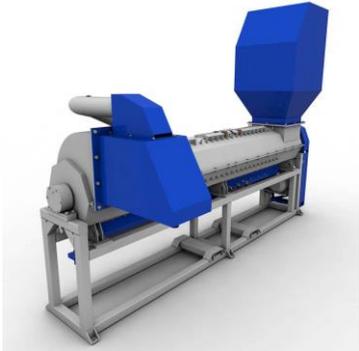
Это оборудование предназначено для отделения этикеток от пластика. Применение этикеткоотделителя позволит на начальном этапе улучшить качество перерабатываемого сырья.

«Считается, что чем больше воды используется в процессе очистки вторичного ПЭТ, тем лучше отмывается материал. Поэтому широкое распространение получили «мокрые» дробилки (материал попадает в воду уже на этапе предварительного дробления), пропитывающие шнеки (транспортируют предварительно замоченный в воде материал), многоэтапные моечные комплексы периодического действия.

В итоге требуемая чистота материала достигалась беспрецедентно большим потреблением воды, а, следовательно, и использованием сложнейшей системы водоочистки» [38].

Существуют различные типы этикеткоотделителей, которые отличаются принципов действия, характером поступающего сырья и местом расположения в технологической линии переработки ПЭТ (таблица 12).

Таблица 12 – Виды этикеткоотделителей

Наименование оборудования	Описание оборудования Принцип работы	Преимущества	Изображение оборудования
<p>Отделитель этикетки моющих С-МОЭ-ПЭТ (рисунок 4)</p>	<p>Измельчённый сухой материал подаётся в камеру сепарирования, в камере происходит отделение мелких, лёгких частиц и выводится во внешний накопитель. Флекс сыпается в приёмный лоток [2].</p>	<p>На начальном этапе позволяет существенно повысить качество сырья.</p> <p>Обеспечивает высокую степень отделения, отличается высокой надёжностью, простотой обслуживания и эксплуатации.</p> <p>Регулировка ножей под разные размеры бутылок.</p> <p>Ножи изготовлены из износостойкой стали HARDOX (легированная сталь производства Швеции).</p> <p>Удаляет 95% этикетки.</p> <p>Предварительно отмывает сырье.</p> <p>Лёгкая встраиваемость в линию [2].</p>	 <p style="text-align: center;">Рисунок 4</p>

Продолжение таблицы 12

Наименование оборудования	Описание оборудования Принцип работы	Преимущества	Изображение оборудования
<p>Отделитель этикеток фирмы Herbold (рисунок 5)</p>	<p>Конструкция корпуса в виде устойчивой, прочной сварной конструкции. Откидная крышка корпуса, а также дополнительные сервисные отверстия позволяют получить оптимальный доступ для выполнения замены быстроизнашивающихся частей. Заменяемые, сегментированные детали статора многоугольной формы с пригнанными, заменяемыми штифтами, изготовленными из износостойкой специальной стали. В комплект поставки входят резинометаллические упругие элементы, устанавливаемые на ножках корпуса [25]. Ротор в виде тяжелого, закрытого корпуса с двухсторонней опорой в расположенных</p>	<p>Производит удаление ПВХ-этикеток уже на первых стадиях рабочего процесса во время работы установки мойки ПЭТ бутылок. Благодаря этому с незначительными дополнительными затратами может быть получен максимально чистый конечный продукт. Приставшая грязь, обладающая абразивным действием, удаляется с помощью отделителя этикеток фирмы Herbold либо в мокром, либо в сухом состоянии в такой степени, что последующие этапы измельчения и этапы технологического процесса будут отличаться более высокими показателями, что, в свою очередь, позволит получить ощутимую экономию</p>	 <p style="text-align: center;">Рисунок 5</p>

Продолжение таблицы 12

Наименование оборудования	Описание оборудования Принцип работы	Преимущества	Изображение оборудования
	<p>снаружи и отделенных от корпуса самоустанавливающихся роликоподшипниках. Благодаря раздельному расположению опоры в подшипники не могут проникнуть влага или грязь.</p> <p>К ротору привинчены легко заменяемые, износостойкие отрывающие элементы.</p> <p>Отделение этикеток и загрязнений происходит в результате трения между отрывающими элементами на роторе и заменяемыми стальными штифтами.</p> <p>Движение материала внутри машины осуществляется благодаря конструктивному исполнению и расположению отрывающих элементов ротора. Примечательной особенностью</p>	затрат [3].	

Продолжение таблицы 12

Наименование оборудования	Описание оборудования Принцип работы	Преимущества	Изображение оборудования
	<p>является исполнение рабочей камеры, которое обеспечивает равномерную нагрузку и время пребывания бутылок: отсутствуют полости, в которых бутылки могли бы проходить через машину без действия нагрузки трения или с небольшой нагрузкой трения, нет также мест стыков, в которых могло бы происходить затормаживание бутылок, и они могли бы подвергаться воздействию ненужной избыточной нагрузки, что могло привести к ненужному измельчению. После прохождения через рабочую камеру и выхода из машины происходит сепарация этикеток и отделившихся загрязнений в процессе выполнения последующих этапов технологического процесса [3].</p>		

Продолжение таблицы 12

Наименование оборудования	Описание оборудования Принцип работы	Преимущества	Изображение оборудования
Воздушный разделитель PZO VR1000 (рисунок 6)	Представляет собой вертикальный воздушный канал с установленным вытяжным вентилятором. Благодаря потоку воздуха мелкие включения и пленки перемещаются вверх и удаляются, а основное сырье из-за силы тяжести падает вниз для дальнейшей транспортировки [4].		 <p data-bbox="1809 807 1951 839">Рисунок 6</p>
Устройство отдиранья этикетки LR-500 (сухое и моющее исполнение) (рисунок 7)	Для более эффективного удаления этикетки в случае переработки ПЭТ бутылок применяется Отдиратель этикетки. В данном агрегате этикетка отделяется от бутылок механическим путем [5].	Обладает одной из наиболее высоких степеней эффективности по сравнению с другими устройствами применяемые для отделения этикетки [5].	 <p data-bbox="1809 1197 1951 1228">Рисунок 7</p>

К внедрению в технологический процесс переработки ПЭТ ООО «ЭкоРесурсПоволжье» предлагается этикеткоотделитель (рисунок 8) на основе отделителя этикеток моющего С-МОЭ-ПЭТ.

Отделение этикеток и загрязнений происходит в результате трения между отрывающими элементами на роторе и заменяемыми стальными штифтами. Особенностью машины является исполнение рабочей камеры, которое обеспечивает равномерную нагрузку и время обработки бутылки. После прохождения через рабочую камеру и выхода из машины в последующих технологических этапах происходит сепарация этикеток и отделившихся загрязнений. Удаление термоусадочных этикеток происходит, не повреждая бутылки и горлышки.



Рисунок 8 – Этикеткоотделитель в ООО «ЭкоРесурсПоволжье»

Применение данного оборудования позволяет получать на выходе очищенную от посторонних примесей ПЭТ флексу. В технологический процесс (рисунок 9) добавляется операция «Отделение этикеток» с предварительной подачей воды. Данная операция направлена на «ошкуривание» этикеток и удаление грязи и песка.

На рисунке 10 представлена технологическая схема процесса с учетом усовершенствования.

№	Наименование
1	Заварочная площадка
2	Подающий транспорт №1
3	Отделитель этикетки
4	Подающий транспорт №2
5	Дробилка №1
6	Шнек №1
7	Горизонтальная мойка №1
8	Флотационная ванна №1
9	Шнек №2
10	Горячие мойки
11	Шнек №3
12	Горизонтальная мойка №2
13	Флотационная ванна №2
14	Шнек №4
15	Дробилка №2
16	Шнек №5
17	Флотационная ванна №3
18	Шнек №6
19	Флотационная ванна №4
20	Шнек №7
21	Центрифуга
22	Пневмотранспорт
23	Сушка
24	Пневмотранспорт
25	Выделитель этикетки
26	Пневмотранспорт
27	Накопительный бункер
28,29,30,31	Переливные накопительные ёмкости

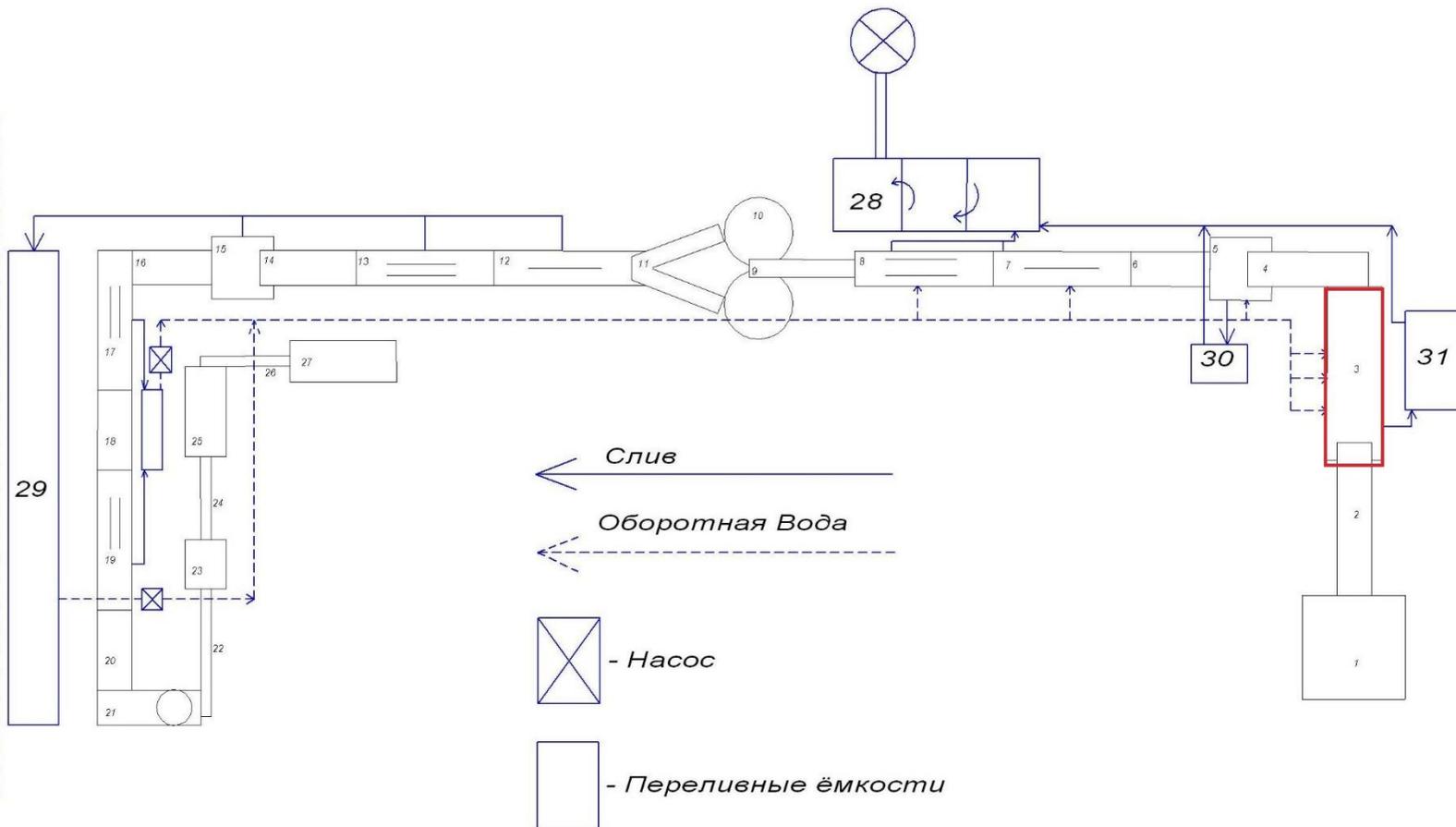


Рисунок 9 – Схема технологического процесса переработки ПЭТ после внедрения этикеткоотделителя

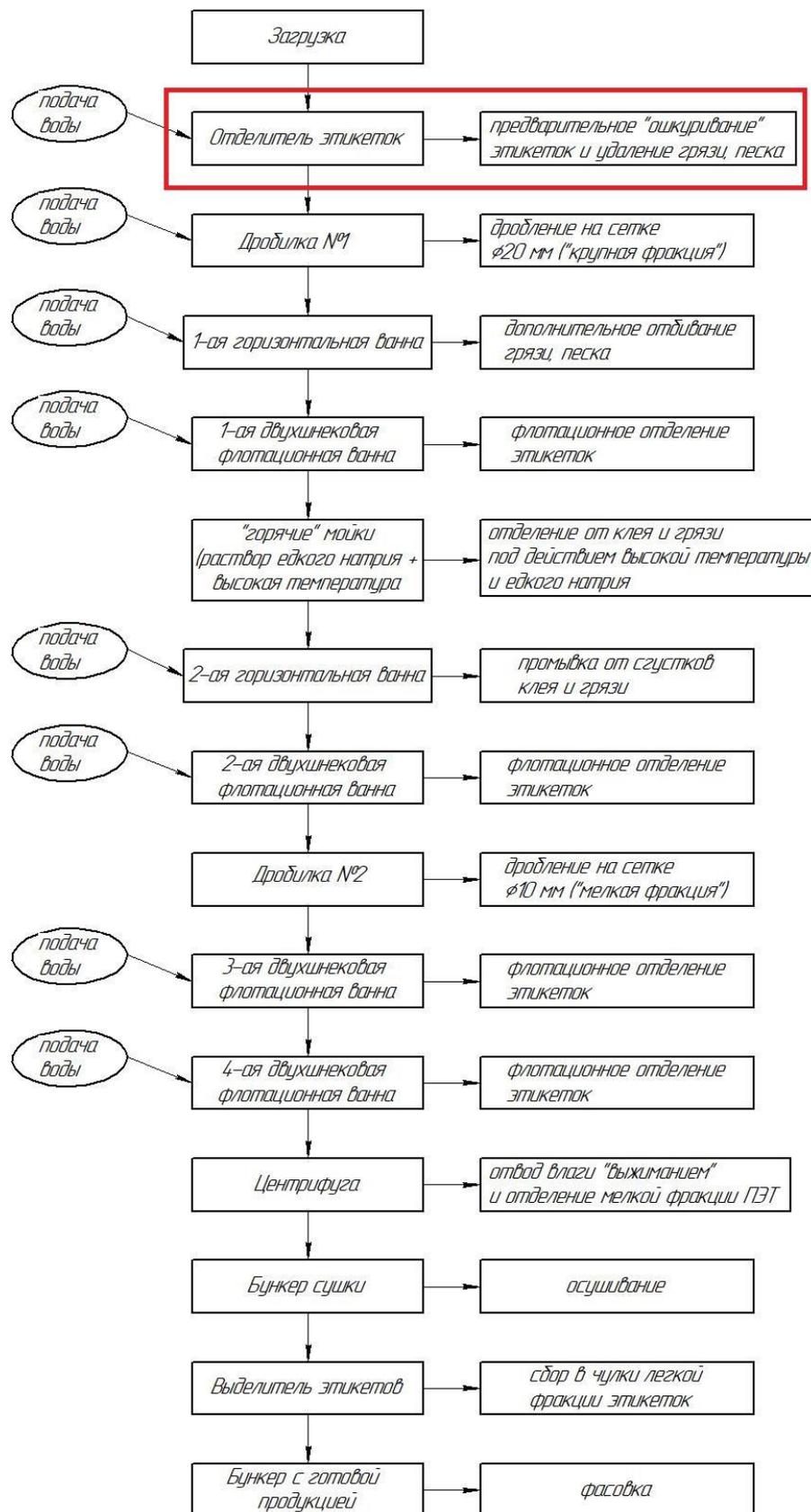


Рисунок 10 – Алгоритм технологических операций выполнения механической переработки ПЭТ после установки этикеткоотделителя

2.3 Расчет материального баланса

Произведем расчет материального баланса переработки ПЭТ отходов во флексу для дальнейшего ее использования в качестве сорбционного материала для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

Расчет производится для того, чтобы получить информацию по объемам расхода поступающего на переработку материала и объемам получения конечного продукта.

Как известно из закона сохранения материи, масса веществ, поступающих в какую-либо систему, равна массе веществ, покидающих эту систему, независимо от того, какие физические или химические изменения они претерпевают.

При промывке и сушке отходов из полиэтилентерефталата происходит удаление грязи, клея, этикеток и мелкой фракции ПЭТ в пределах 20%, поэтому необходимо принять первоначальную массу поступающего на переработку материала за 100%, а получаемую флексу на выходе – 80%. В технологическом процессе переработки часть материалов отсеивается.

На рисунке 11 показана схема материальных потоков при переработке ПЭТ отходов во флексу.

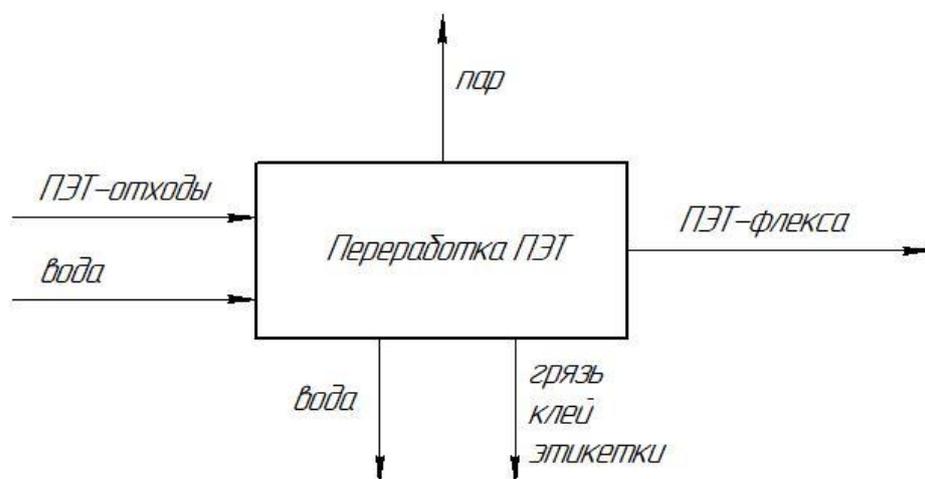


Рисунок 11 – Материальные потоки процесса переработки ПЭТ
отходов во флексу

Исходные данные по параметрам переработки ПЭТ отходов во флексу:

- масса ПЭТ отходов $G_{\text{ПЭТ-отходы}} = 1000$ кг;
- температура сушки –110-115°C;
- влажность материала $\varphi = 40$ %.

Уравнение материального баланса имеет вид (1):

$$G_{\text{ПЭТ-отходы}} = G_{\text{ПЭТФ}} + G_{\text{загр.}} + G_{\text{вода}} + G_{\text{пар}} , \quad (1)$$

где $G_{\text{ПЭТ-отходы}}$ – масса поступивших на переработку ПЭТ отходов;

$G_{\text{ПЭТФ}}$ – масса получаемой ПЭТ флексы;

$G_{\text{загр.}}$ – масса загрязнителей (клей, грязь, этикетка);

$G_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса испаряемой влаги в процессе сушки.

Массу получаемой ПЭТ флексы находим по формуле (2):

$$G_{\text{ПЭТФ}} = G_{\text{ПЭТ-отходы}} - (G_{\text{загр.}} + G_{\text{пар}} + G_{\text{вода}}) , \quad (2)$$

Согласно полученным данным пар составляет 10% от общей массы перерабатываемого материала, в соотношении 0,3:0,7. По формуле (3) найдем количество выделившегося пара

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{ПЭТ-отходы}} \cdot 0,1 \cdot 0,3, \quad (3)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \cdot 0,1 \cdot 0,3 = 30 \text{ кг}$$

Произведем расчет потерь, которые составляют 5%, по формуле (4):

$$G_{\text{потери}} = G_{\text{ПЭТ-отходы}} \cdot 0,05 \quad (4)$$

$$G_{\text{потери}} = 1000 \cdot 0,05 = 50 \text{ кг}$$

Произведем расчет потерь воды, которые оставляют 10%, по формуле (5)

$$G_{\text{потери}} = G_{\text{ПЭТ-отходы}} \cdot 0,1 \quad (5)$$

$$G_{\text{потери}} = 1000 \cdot 0,1 = 100 \text{ кг}$$

Рассчитаем массу получаемой ПЭТ флексы

$$G_{\text{ПЭТ-отходы}} = 1000 - (30 + 50 + 100) = 820 \text{ кг}$$

На основании проведенных расчет составим материальный баланс (таблица 13).

Таблица 13 – Материальный баланс производства топливных брикетов

Приход			Расход		
Компонент	Масса, кг	Содержание, %	Компонент	Масса, кг	Содержание, %
ПЭТ отходы	800	80	ПЭТ флекса	820	82
Вода	200	20	Вода	100	10
-	-	-	Пар	30	3
-	-	-	Потери	50	5
Итого:	1000	100	Итого:	1000	100

2.4 Экспериментальная апробация

Загрязнение водных объектов нефтепродуктами носит всё более обширный характер. Очень часто происходят аварии в нефтяной отрасли, которые ведут к разливам нефти и нефтепродуктов. При попадании в воду нефтепродукты находятся в грубодисперсном состоянии, образуя на

поверхности воды пленку. Часть компонентов, имеющих низкий молекулярный вес, испаряются с поверхности, но порядка 5% нефти и нефтепродуктов растворяются в воде. Под воздействием солнечного света, течения образуется эмульсия, которая устойчива длительное время.

Возникает необходимость в разработке и применение материалов, имеющих сорбционные свойства в отношении нефти и ее продуктов. Материалы, имеющие сорбционные свойства, всесторонне применяются при очистке воды. Большое распространение получают отходы производств. Это является перспективным направлением в решении вопроса очистки водных объектов и повторного использования отходов.

Для подбора отхода, который сможет выполнять функцию сорбента, необходимо провести исследования по его свойствам, объемам образования, доступностью, а также требованиями к его утилизации или переработке.

На сегодняшний день самым доступным сырьем для вторичного использования являются полимеры: дешевые, доступные, перерабатываются. Согласно статистических данных ПЭТ и ПЭ составляют порядка 30% от общего объема образования полимерных отходов.

Изучение научной литературы, патентов по вопросу переработки образующихся отходов ПЭТ показывает, что основная масса проводимых исследований связана с охраной окружающей среды, но мало научных работ, рассматривающих вопрос применения отходов ПЭТ как энергетического и сырьевого ресурса. Таким образом, вопрос создания на основе ПЭТ сорбционных материалов мало изучен.

ПЭТ отходы образуются в большом объеме и требуют переработки. Данный вид отхода имеет преимущества перед многим вторсырьем, а именно, могут длительное время находиться в воде, не изменяя своей структуры, механических и физико-химических свойств, имеют высокую гидрофобность и низкую насыпную плотность, не токсичны. Вторсырье по стоимости дешевле, при этом по всем параметрам не уступает исходному сырью [43].

Полиэтилен относится к числу неполярных полимеров, макромолекулы полиэтилена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) имеют линейное строение с небольшим количеством боковых ответвлений. Полиэтилен перерабатывается в виде гранул или флексов, льется в широком диапазоне температур и при низких давлениях. Полимер хорошо льется через литники малых сечений. При переработке ПЭ не требуется предварительная сушка. Температура литья ПЭНП составляет 150-270°C, ПЭВП ~ 200-280°C (иногда до 300°C). Температура формы для ПЭНП ~ 20-60°C (90°C), для ПЭВП ~ 40-70°C (100°C).

Полиэтилентерефталат содержит «ароматические группы – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}=\text{O})-$, что способствует повышению сорбционной емкости материалов на его основе. ПЭТ существует в виде кристаллической и аморфной фаз. При изготовлении изделий пластик аморфизуется резким охлаждением расплава от температуры плавления (+260°C) до температуры ниже температуры стеклования (+73°C)» [31].

В таблице 14 представлены свойства ПЭТ флексы, которые необходимы при создании сорбента для нефтепродуктов.

Таблица 14 – Свойства ПЭТ флексы

Свойство	Полиэтилентерефталат
Токсичность	Не токсичен
pH	6 – 8
Насыпная плотность, кг/м ³	260-280
Плотность, кг/м ³	1360 – 1400
Температура плавления	255°C – 265°C
Водопоглощение в течение 24 часов	0,3%
Химическая стойкость	Разбавленные кислоты, масла, спирты, минеральные соли и органические соединения, за исключением сильных щелочей и некоторых растворителей

При переработке ПЭТ, поступающего в ООО «ЭкоРесурсПоволжье», «образуется полиэтиленовая флекса, которая представляет собой смесь фрагментов полимерных пленок различной геометрической формы и размеров. На пленке имеются надписи и рисунки, нанесенные методом флексографической печати» [31].

Получаемая флекса имеет непостоянные количественный и качественный составы. На сегодняшний день отходы переработки ПЭТ в виде полиэтиленовой флексы вывозятся на полигон для захоронения, при этом данный продукт представляет ценность и может быть подвергнут переработке и дальнейшему применению.

Полиэтиленовая флекса имеет такие свойства, как плавучесть, развитая поверхность, олеофильность, гидрофобный характер, то он может быть применен как сорбент для нефтепродуктов [45].

Для того, чтобы изучить нефтеемкость полиэтиленовой флексы, которая образуется на рассматриваемом предприятии, использовались колба, объемом 500 мл, сетка, на которую помещалась ПЭТ флекса, весы и жидкость с содержанием нефтепродуктов (рисунок 12).



Рисунок 12 – Экспериментальная установка для определения нефтеемкости полиэтиленового флекса

Было проведено изучение фракционного и видового состава полиэтиленовой флексы, которая образуется при переработке поступающих ПЭТ.

«Методом ИК-спектроскопии в условиях НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) определен их качественный состав. Установлено, что этикетка для ПЭТ тары изготавливается в основном из полипропилена и поливинилхлорида, и их сополимеров, что хорошо согласуется с данными производителей и потребителей упаковочного материала [4, 5].

При анализе полиэтиленовой флексы, методом ИК-спектроскопии в условиях НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) установлено, что суммарный ИК-спектр отмытого полиэтиленового флекса схож с ИК-спектрами эфиров терефталевой кислоты, что доказывает присутствие ПЭТ в довольно большом количестве (рисунок 13, 14, 15). Визуально, осмотром полиэтиленовой флексы обнаружены измельченные части по органолептическим свойствам совпадающими с фрагментами ПЭТ упаковки» [33].

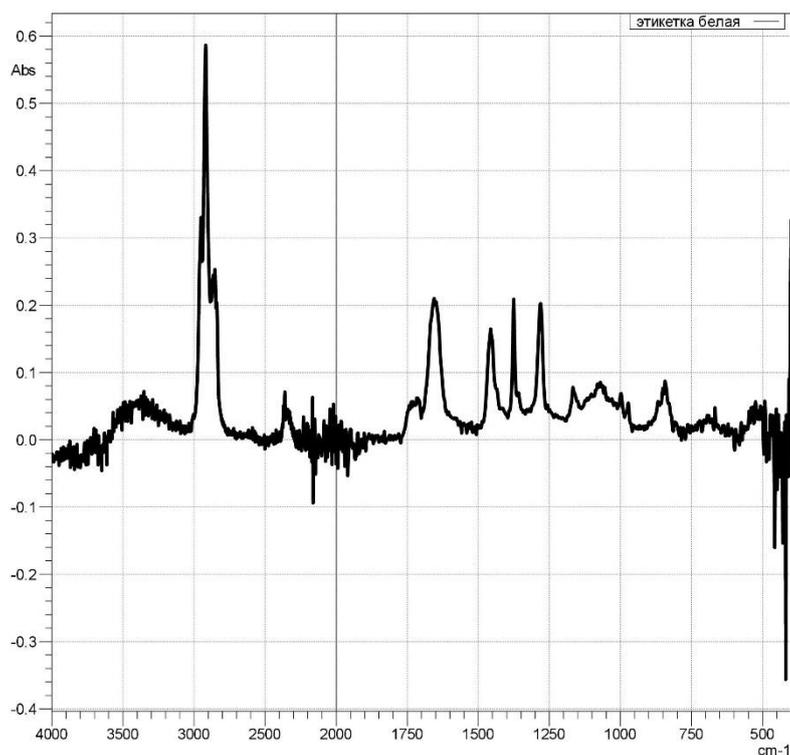


Рисунок 13 – ИК-спектр полиэтиленовой флексы (белая)

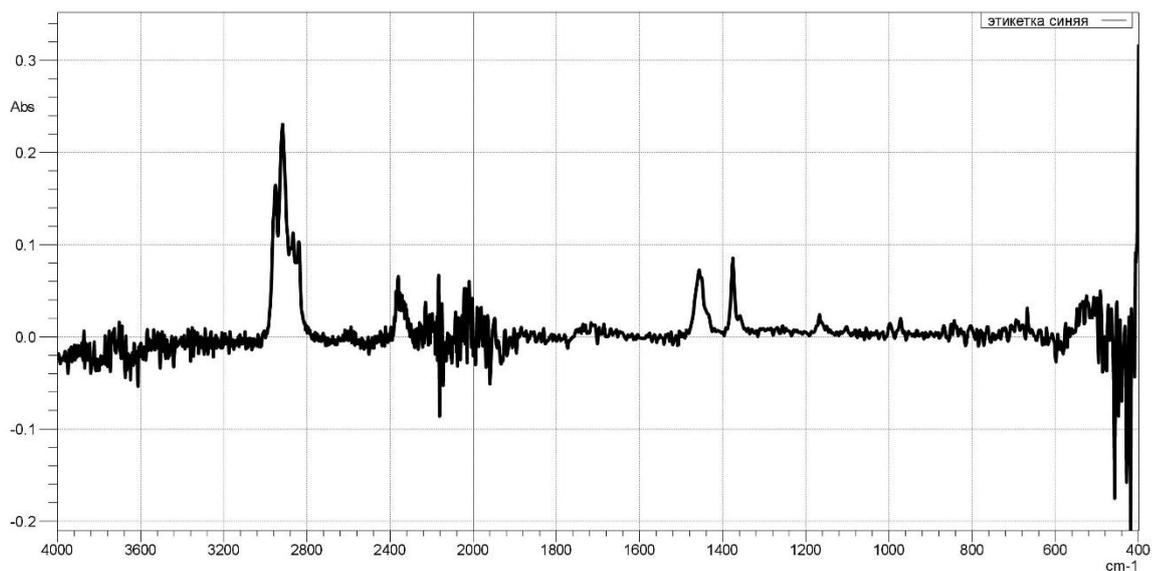


Рисунок 14 – ИК-спектр полиэтиленовой флексы (синяя)

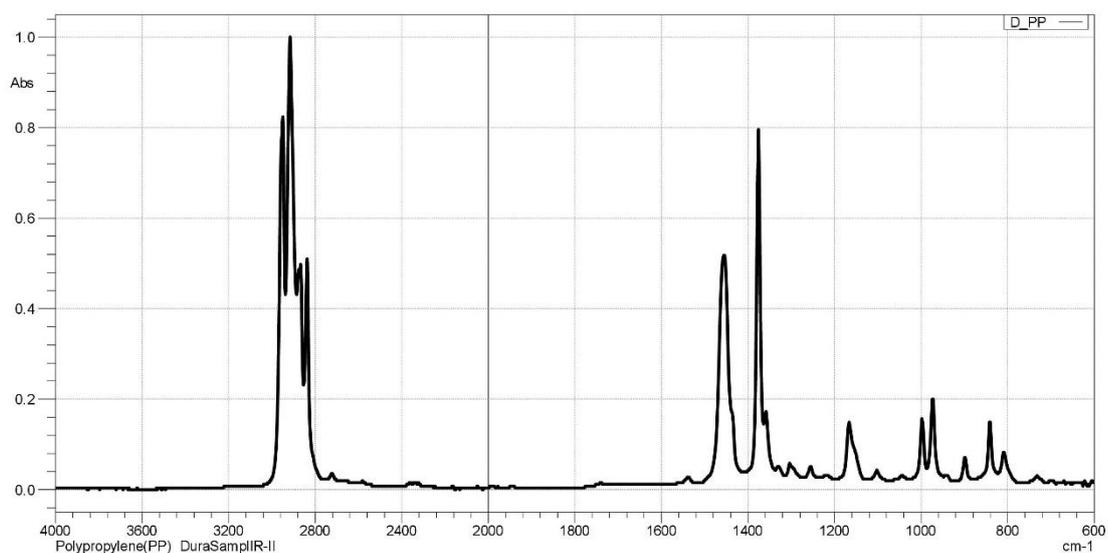


Рисунок 15 – ИК-спектр эталонный

Для того, чтобы изготовить сорбенты, полученные из отходов после переработки ПЭТ, производят сортировку по цвету (берутся бесцветные

хлопья), промываются и просушиваются при температуре 105°C. Хлопья ПЭТ флексы должны быть просушены полностью.

Для проведения эксперимента визуально были выделены три фракции сорбента полиэтиленовой флексы: 20±5, 10±2, 5±3 мм (крупная, средняя, мелкая фракция соответственно). Отметим, что данное разделение весьма условное, так как частицы флексы не имеют четкой правильной формы. Измерение нефтеемкости сорбента проводилось в статическом режиме по дизельному топливу. Подготовленную сетку-фильтр с ячейей размером 2 мм погружали в мерный стакан, диаметр которого точно соответствовал диаметру сетка-ловушки и заливали нефтепродуктом, так чтобы сетка-ловушка была полностью покрыта углеводородом. Затем в сетку засыпался сорбент полученной флексы и выдерживался течении 10 мин. По истечении заданного времени сетка с сорбентом взвешивалась до установления постоянного веса в динамическом режиме. Эксперимент повторялся для каждой из фракций ПЭТ флексы. Расчет нефтеемкости (M) сорбента выполнен по формуле (6):

$$M = \frac{m_1 - (m_2 + m_3)}{m_3}, \text{ г/г} \quad (6)$$

где m_1 - масса сетки с навеской сорбента удерживаемым углеводородом, г;
 m_2 - масса сетки с учетом удерживаемой массы углеводорода (холостая проба), г;
 m_3 - масса навески сорбента, г.

Результаты определения нефтеемкости образцов полиэтиленовой флексы по дизельному топливу приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Нефтеемкость образцов полиэтиленовой флексы по дизельному топливу

Фракция	Размер фракции, мм	Навеска пробы, г	Масса сетки, г			m средн., г	Нефтеемкость, г/г
			1	2	3		
Холостой опыт	-	-	9,569	9,587	9,584	9,580	-
Крупная	20±5	0,678	12,267	12,290	12,272	12,276	3,0
Средняя	10±2	0,552	12,090	12,066	12,084	12,080	3,5
Мелкая	5±3	0,587	13,059	13,065	13,084	13,069	4,9

Также было проведено исследование полиэтиленовой флексы на нефтеемкость по моторному маслу. Результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Нефтеемкость образцов полиэтиленовой флексы по моторному маслу

Фракция	Размер фракции, мм	Навеска пробы, г	Масса сетки, г			m средн., г	Нефтеемкость, г/г
			1	2	3		
Холостой опыт	-	-	8,98	8,84	8,90	8,91	-
Крупная	20±5	0,678	15,34	15,20	15,30	15,28	3,03
Средняя	10±2	0,552	15,95	15,51	15,23	15,56	3,70
Мелкая	5±3	0,587	19,54	16,81	19,19	18,51	5,58

На рисунках 16 и 17 приведены графики зависимости сорбционных характеристик полиэтиленовой флексы в зависимости от его фракции.

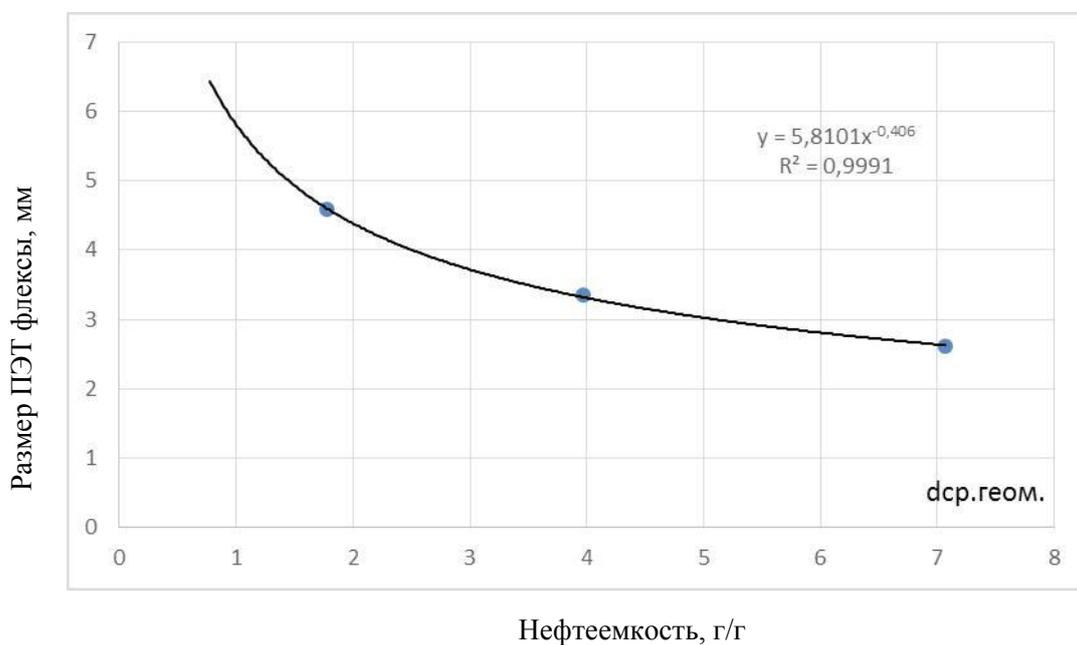


Рисунок 16 – Кривая зависимости фракций полиэтиленовой флексы как сорбента для дизельного топлива

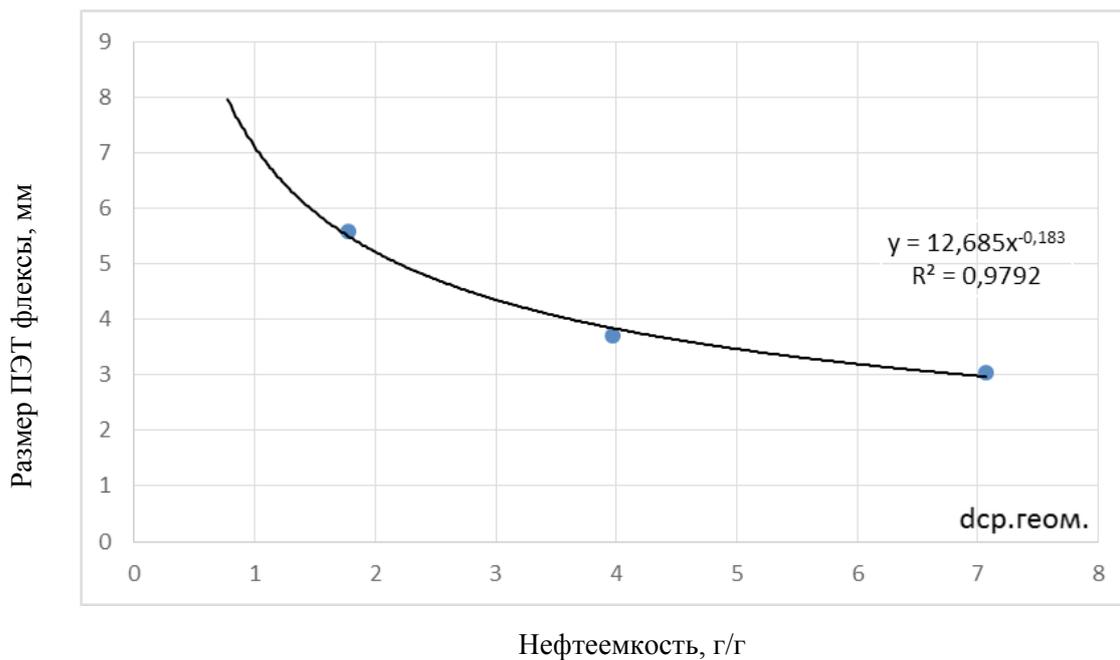


Рисунок 17 – Кривая зависимости фракций полиэтиленовой флексы как сорбента для моторного масла

Также в работе было проведено изучение существующих сорбционных материалов, применяемых при разливах нефтепродуктов. Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Нефтеемкость применяемых сорбентов и ценовые категории

Наименование сорбента	Нефтеемкость сорбента, г/г	Цена сорбента, руб./кг
Пиросорб [7]	4,00 – 8,00	902
Spill-Sorb [8]	3,12 – 8,00	497
ПрофсорбЭкоБио [9]	4,00 – 8,00	470
Сорбент кремнеуглеродный ТШР [9]	7,00 – 12,00	550
Нефтяной сорбент НСТ [10]	до 8,00	110
Сорбент из полиэтиленовой флексы	3,00 – 4,90	8

Можно сделать выводы, что получаемая полиэтиленовая флекса может служить сорбционным материалом для нефтепродуктов с низкой стоимостью и высоким качеством сорбции.

2.5 Технико-экономическое обоснование предлагаемого варианта

Для определения целесообразности усовершенствования технологического процесса проведем расчет экономической эффективности предлагаемого улучшения. Данный расчет представлен в таблице 18.

Проведенный расчет показывает, что несмотря на наличие дополнительных затрат на изготовление этикеткоотделителя, будет достигнут положительный экономический эффект в размере 67 237,50 руб., а также повысится качество очистки ПЭТ флексы. Срок окупаемости предлагаемого внедрения 10,11 месяцев.

Таблица 18 – Расчёт экономической целесообразности внедрения оборудования для отделения этикеток от ПЭТ бутылок

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
	Исходные данные:	-	-	-		Исходные данные:	-	-	-
1	ПЭТ флекса к переработке в месяц	кг	235 032	-	1	ПЭТ бутылка к переработке в месяц	кг	235 032	-
	Доп. оборудование			-	-	-	-	-	-
1.1	Этикеткоотделитель	шт	1,00	680 000,00	-	-	-	-	-
	Производительность	кг/час		-	-	-	-	-	-
	% удаления этикетки	%	99	-	-	% удаления этикетки	%	98	-
2	Расход электроэнергии	-	-	-	2	Расход электроэнергии			-
	Мощность всех агрегатов оборудования	кВт.ч	150	-	-	Мощность всех агрегатов оборудования	кВт.ч	150	-
	Часы работы установки в месяц	час	350	-	-	Часы работы ПЭТ линии в месяц	час	350	-
3	Расход воды	м ³ /час	10,20	-	3	Расход воды	м ³ /час	10,20	-

Продолжение таблицы 18

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
	Стоимость воды	руб./м ³	-	3,12		Стоимость воды	руб./м ³	-	3,12
4	Стоимость электроэнергии (без НДС)	руб./кВт	-	4,13	4	Стоимость электроэнергии (без НДС)	руб./кВт	-	4,13
5	Обслуживающий персонал в смену	-	-	-	5	Обслуживающий персонал в смену	-	-	-
	оператор	чел.	4,00	-		оператор	чел.	4,00	-
	Наладчик (регулировка ножей)	чел.	1,00	-		Наладчик	чел.	1,00	-
6	Заработная плата	руб.	-	-	6	Заработная плата	руб.	-	-
	оператор	руб.	-	25 000,00		оператор	руб.	-	25 000,00
	Наладчик (регулировка ножей)	руб.	-	30 000,00		Наладчик	руб.	-	30 000,00
7	Режимы и сменность работы:	-	-	-	7	Режимы и сменность работы:	-	-	-

Продолжение таблицы 18

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
	Кол-во смен	ед.	2,00	-	-	Кол-во смен	ед.	2,00	-
	Продолжительность смены	час	8,00	-	-	Продолжительность смены	час	8,00	-
8	Расходные материалы	-		-	8	Расходные материалы	-	-	-
	Кол-во ножей	-		-		Кол-во ножей	-	-	-
	роторный	шт.	18,00	-		роторный	шт.	18,00	-
	статорный	шт.	10,00	-		статорный	шт.	10,00	-
	Стоимость ножей		-	-		Стоимость ножей	-	-	-
	роторный	руб.	-	5 379,40		роторный	руб.	-	5 379,40
	статорный	руб.	-	5 840,10		статорный	руб.	-	5 840,10
9	Цены	-	-		9	Цены	-	-	-
	Средняя цена ПЭТ сырья с НДС	руб./кг	-	22,00		Средняя цена ПЭТ сырья с НДС	руб./кг	-	22,00

Продолжение таблицы 18

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
	Средняя цена ПЭТ флексы с НДС	руб./кг	-	45,50		Средняя цена ПЭТ флексы с НДС	руб./кг	-	45,00
I	Эксплуатационные расходы:	-	-	-	I	Эксплуатационные расходы:	-	-	-
1	Зарботная плата обслуживающего персонала:	-	-	-	1	Зарботная плата обслуживающего персонала:	-	-	-
	Операторы	руб.	-	200 000,00		Операторы	руб.	-	200 000,00
	Наладчик	руб.	-	60 000,00		Наладчик	руб.	-	60 000,00
2	Отчисления от заработной платы на социальное страхование	руб.	-	80 080,00	2	Отчисления от заработной платы на социальное страхование	руб.	-	80 080,00
	Расходы на сырьё (ПЭТ бутылка)	руб.	-	4 308 920,00		Расходы на сырьё (ПЭТ бутылка)	руб.	-	4 308 920,00

Продолжение таблицы 18

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
3	Расход электроэнергии	руб.	-	216 825,00	3	Расход электроэнергии	руб.	-	216 825,00
4	Амортизационные отчисления	руб.	-	43 342,08	4	Амортизационные отчисления	руб.	-	36 258,75
5	Расходы на инструмент (ножи)	руб.	-	155 230,20	5	Расходы на инструмент (ножи)	руб.	-	155 230,20
	Расходы на воду	руб.	-	11 138,40	6	Расходы на воду	руб.	-	11 138,40
	Расходы на ремонт оборудования	руб.	-	99 583,00	7	Расходы на ремонт оборудования	руб.	-	99 583,00
6	Накладные расходы	руб.	-	171 823,07	8	Накладные расходы	руб.	-	171 823,07
7	Всего расходов	руб.	-	5 346 941,75	9	Всего расходов	руб.	-	5 339 858,42
9	Выход годного сырья	%	-	-	10	Выход годного сырья ПЭТ флекса	%	-	-
		кг	-	178 370,00		-	кг	-	178 370,00

Продолжение таблицы 18

Расчёт затрат на производство флексы после внедрения оборудования – отделитель этикетки					Расчёт затрат на производство флексы до внедрения нового оборудования				
	Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.		Статьи затрат	Ед.изм.	кол-во	Сумма, значение в руб.
	Итого экономический эффект в месяц	-	-	1 416 254,08		Итого экономический эффект в месяц	-	-	1 349 016,58
	в том числе годовой экономический эффект от внедрения нового оборудования	-	-	67 237,50		-	-	-	-
	Срок окупаемости	мес.	-	10,11		-	-	-	-

Выводы к главе 2

Проведенный анализ существующей технологии переработки ПЭТ отходов на базе ООО «ЭкоРесурсПоволжье» позволил выявить необходимость в модернизации технологического процесса за счет внедрения нового оборудования – этикеткоотделителя. Его использование на начальном этапе позволит добиться получения «чистой» ПЭТ флексы, которая в дальнейшем может быть использована в качестве вторичного материала.

Изучен вопрос применения получаемой ПЭТ флексы в качестве сорбционного материала для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов путем их поглощения. Экспериментальные исследования подтверждают возможность использования ПЭТ флексы как сорбционного материала.

Проведенные расчеты экономической эффективности установки этикеткоотделителя показывают, что данное внедрение позволит получать прямую выгоду для предприятия при получении чистой ПЭТ флексы в количестве 67 237,50 руб., срок окупаемости составит 10 месяцев, при этом образовавшееся ПЭТ флекса в дальнейшем можно использовать в качестве сорбента.

Заключение

За последние десятилетия объемы переработки ПЭТ значительно возросли. В настоящее время во всем мире создаются производства с огромной мощностью для переработки изделий из ПЭТ, а частности – бутылок.

ПЭТ обладает преимуществом, которое заключается в простоте переработки и утилизации. Отработанные полимеры можно использовать для получения энергии, перерабатывать в исходные материалы. Развитие отрасли переработки позволило поставить переработанный ПЭТ на один уровень с первичным ПЭТ, что делает переработку использованного пластика достаточно выгодным процессом для промышленности.

Отходы ПЭТ в виде упаковки и структурных продуктов не следует рассматривать как вредные для окружающей среды, а следует рассматривать как ресурс с большими преимуществами.

Изучение свойств полиэтилентерефталата позволило выявить важную особенность – возможность использования отходов ПЭТ в качестве вторичного материала.

Анализ свойств ПЭТ флексы позволяет рассмотреть получаемый вторичный продукт в качестве поглотителя и катализатора для очистки сточных и питьевых вод от примесей, в частности от нефти и нефтепродуктов.

Процесс переработки можно разделить на этап подготовки и этап непосредственного измельчения. Но существует проблема – ПЭТ отходы поступают с различной степенью загрязнения, что требует вводить в технологический процесс оборудование для мойки сырья перед переработкой, а также очистки от этикеток для обеспечения чистоты, получаемой флексы. Для этого необходимо внедрение оборудования, которое на начальном этапе переработки будет удалять этикетки с бутылок, чтобы добиться «чистой» ПЭТ флексы. После изучения патентной базы и

существующих технологий в качестве такого оборудования предложено внедрение этикеткоотделителя, изготовленного на базе отделителя этикеток марки С-МОЭ-ПЭТ.

Проведенные расчеты экономической эффективности установки этикеткоотделителя показывают, что данное внедрение позволит получать прямую выгоду для предприятия при получении чистой ПЭТ флексы в количестве 67 237,50 руб., срок окупаемости составит 10 месяцев.

Для снижения негативного воздействия на окружающую среду был изучен вопрос применения получаемой ПЭТ флексы в качестве сорбционного материала. Экспериментальные исследования показали, что полученная ПЭТ флекса хорошо впитывает нефть и нефтепродукты (высокий коэффициент сорбции), имеет низкую себестоимость, позволяет использовать ее многократно после проведения регенерации в центробежных установках. Таким образом, получаемая ПЭТ этикеточная флекса на базе ООО«ЭкоРесурсПоволжье» может быть использована в качестве сорбента для очистки водных объектов от загрязнителей из нефти и нефтепродуктов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Виды этикеток // Знай товар. [Электронный ресурс]. URL: http://www.znaytovar.ru/s/Vidy_etiketok.html (дата обращения: 22.12.2020).
2. Воздушный разделитель PZO VR1000. [Электронный ресурс]. URL: <https://p-z-o.com/periferiya/vozdushnyj-razdelitel-pzo-vr1000> (дата обращения: 15.12.2020).
3. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О.Ю. Производство упаковки из ПЭТ. - М. – Профессия, 2006г, 368 с.
4. Дорожкин В. П., Лим Л. А. Проект участка вторичной переработки полиэтилентерефталата // Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам. – Владивосток: Издательский дом Дальневосточного федерального университета, 2015. – с. 363–365.
5. Дорожкин В.П., Руденко А.А., Руденко А.А., Ярыгин Д.В. Использование полимерных отходов для создания нефтесорбентов // Молодой ученый. – 2017. – № 2.1 (136.1). – С. 8-11. [Электронный ресурс]. – URL: <https://moluch.ru/archive/136/39050/> (дата обращения: 20.03.2021).
6. Митрофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С., Севодин В.П. / Переработка отходов полиэтилентерефталата, ТБО №6, 2006.
7. Нефтяной сорбент НСТ // Eco First. [Электронный ресурс]. URL: <http://ecofirst.ru/range.NST.htm> (дата обращения: 23.12.2020).
8. Otto B. Using PET Scrap-Technology and Quality / Rieter PET Symposium. Nanau, Juny 2007.
9. Отделитель этикеток моющий С-ОЭМ-ПЭТ. [Электронный ресурс]. URL: <https://polimech.ru/oborudovanie-dlya-pererabotki-plastika/otdeliteli-etiketok/otdelitel-etiketok-moyushhij-s-oem-pet/> (дата обращения: 15.12.2020).
10. Отделитель этикеток фирмы Herbold. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.herbold.com/wp->

content/uploads/pdf/information/57_information-ru.pdf (дата обращения: 15.12.2020).

11. Патент DE 2091223 Способ разделения смеси полимерных частиц. Автор(ы): Инго Шталь, Аксель Холльштайн, Ульрих Кляйне-Клеффманн, Иринг Гайслер, Ульрих Найтцель. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/209/2091223.html> (дата обращения 16.07.2020).

12. Патент DE 2091224 Способ разделения смеси полимерных частиц. Автор(ы): Инго Шталь, Аксель Холльштайн, Ульрих Кляйне-Клеффманн, Иринг Гайслер, Ульрих Найтцель. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/209/2091224.html> (дата обращения 16.07.2020).

13. Патент DE 2101091 Способ разделения смеси полимерных частиц. Автор(ы): Инго Шталь, Аксель Холльштайн, Ульрих Кляйне-Клеффманн, Иринг Гайслер, Ульрих Найтцель. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/210/2101091.html> (дата обращения 16.07.2020).

14. Патент DE3035649A Электростатический сепн. гранулированных пластиков - трибоэлектрическим зарядом и конн. в свободном падении электростатического сепаратора. Автор(ы): Guenter Dipl Chem Dr Fricke, Иринг Дипл Хим Доктор Гайслер. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/DE3035649A1/en?q=DE-PS+3035649+> (дата обращения 16.07.2020).

15. Сартаева Р.С. Современное экологическое знание как новый уровень осмысления реальности // Вестник Казахстанско-Американского Свободного Университета. 2014.

16. Сахно Д.П., Тухватулина Р.Ф., Абржина Л.Л. Утилизация отходов из пластмассы. 2016. Р. 211–216.

17. Сорбент кремнеуглеродный ТШР // ГК РПС Росполимерстрой. [Электронный ресурс]. URL: <http://rpstroj.ru/catalog/sorbenti/sorbent-tshr/> (дата обращения: 23.12.2020).

18. Сорбент ПИРОСОРБ // ЭкоВторРесурс. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pirosorb.ru/product/sorbent-pirosorb> (дата обращения:

23.12.2020).

19. Стрельцов Е.В. Война миров в упаковке / Полимеры-деньги, №1, 2003г. <http://polymers-money.com/journal/posting>

20. Термоусадочные этикетки: материалы и технологии // New Chemistry. [Электронный ресурс]. URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=1750 (дата обращения: 21.12.2020).

21. Технологический процесс «Переработка ПЭТФ бутылок» ООО «ЭкоРесурсПоволжье», утвержденный 25.01.2020. – 15 с.

22. Устройство отдиранья этикетки LR-500 (сухое и моющее исполнение). [Электронный ресурс]. URL: <https://ok-stanok.ru/shop/05735-otdiratel-etiketki> (дата обращения: 15.12.2020).

23. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 экз. – 100 с.

24. Утилизация отходов полимеров // Портал ОТХОДЫ.РУ. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.waste.ru/modules/section/print.php?itemid=133> (дата обращения: 20.12.2020).

25. Файдюк И.С. Вторичная механическая переработка ПЭТ [Электронный ресурс]. URL: <https://engitime.ru/tehnologi/vtorichnaya-mexanicheskaya-pererabotka-pet.html> (дата обращения: 15.07.2020).

26. Чубыкин А.С. Российский рынок ПЭТ пленок / Флексо Плюс №5, 2004г 8. <http://e-plastic.ru/main/articles/r11/pr02>

27. Чухарева Н. В., Шишмина Л. В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – с. 193–200.

28. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. /Пер. с.англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 стр.

29. Brunnschweiler, D., in Polyester: 50 Years of Achievement, Brunnschweiler, D. and Hearle, J. W. S. (Eds), The Textile Institute, Manchester, UK, 1993, pp. 34–37
30. Cakić S.M. et al. Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions // Prog. Org. Coatings. 2012. Vol. 74, № 1. P. 115–124.
31. Clapp L.B. Polyesters and their applications (Bjorksten, Johan; Tovey, Henry; Harker, Betty; and Henning, James) // J. Chem. Educ. 1957. Vol. 34, № 1. P. 52.
32. Сорбент для нефтепродуктов «ПРОФСОРБ ЭКО БИО» с биоразложением // Терра экология. [Электронный ресурс]. URL: http://www.terra-ecology.ru/products/sorbents/absorbent_spill-sorb/sorbent_profsorb_eko_bio_s_biorazlozheniem/#online-buy (дата обращения: 23.12.2020).
33. Сорбент нефтепродуктов Spill-Sorb с биоразложением // Терра экология. [Электронный ресурс]. URL: http://www.terra-ecology.ru/products/sorbents/absorbent_spill-sorb/absorbent_spill-sorb_4cf-20011/ (дата обращения: 23.12.2020).
34. Diani J., Gall K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model // Society. 2006.
35. Evstatiev M., Fakirov S. Microfibrillar reinforcement of polymer blends // Polymer (Guildf). 1992. Vol. 33, № 4. P. 877–880.
36. Fakirov S. et al. Contribution of coalescence to microfibril formation in polymer blends during cold drawing // J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2007. Vol. 46 B, № 1. P. 183–194.
37. Ikladious N.E. et al. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications // Prog. Org. Coatings. Elsevier B.V., 2017. Vol. 102. P. 217–224.
38. Jayanarayanan K., Thomas S., Joseph K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on

polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2008. Vol. 39, № 2. P. 164–175.

39. Kathalewar M. et al. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings // *Prog. Org. Coatings. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 76, № 1. P. 147–156.

40. Kawamura C. et al. Coating resins synthesized from recycled PET // *Prog. Org. Coatings.* 2002. Vol. 45, № 2–3. P. 185–191.

41. Patel M.R., Patel J. V., Sinha V.K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. Vol. 90, № 1. P. 111–115.

42. SantosMiranda M.E. et al. I . The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic // *Polym Int.* 2006. Vol. 55, № December 2006. P. 961–969.

43. Torlakoğlu A., Güçlü G. Alkyd-amino resins based on waste PET for coating applications // *Waste Manag.* 2009. Vol. 29, № 1. P. 350–354.

44. Whinfield, J. R., *Nature*, 158, 930 (1946); Whinfield, J. R., *Text. Res. J.*, 23, 290 (1953)

45. Xu X. Bin et al. The role of the surface microstructure of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite // *Carbon N. Y.* 2005. Vol. 43, № 7. P. 1479–1487.