

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Предложение эффективного способа переработки полипропилена
в компоненты моторных масел

Студент

А.А. Тикотина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель
программы

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий
кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 Теоретический анализ проблемы переработки полимерных материалов	7
1.1 Области применения вторичного полипропилена и способы его переработки.....	7
1.2 Литературно-патентный обзор о способах переработке полипропилена.....	25
1.3 Выводы по главе 1.....	38
Глава 2 Предложение эффективного способа переработки полипропилена в компоненты моторных масел	39
2.1 Термокаталитическая деструкция полиолефинов и полистирола	39
2.2 Разработка высокоэффективных технологий утилизации полимерных отходов с получением углеводородных топливных фракций в качестве целевых продуктов	47
2.3 Выбор технологического способа переработки полимеров	52
2.4 Поиск технических и технологических решений переработки полипропилена в компоненты моторных масел	53
2.5 Расчет материального баланса технологического процесса	67
2.6 Выводы по главе 2.....	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	72

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время образуется большой объем отходов полимерных материалов (пластмассы на основе полипропилена, полиэтилена, полистирола). Это является проблемой загрязнения окружающей среды. При этом основным методом утилизации остается размещение на полигонах. А так как «микроорганизмы не могут их превращать в безопасные для окружающей среды вещества, то в целом их размещают на неограниченный срок, что оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Если использовать процесс термической утилизации полимерных материалов, то при сжигании, образуется значительное количество газообразных и твердых отходов, которые необходимо утилизировать. В связи с этим разработка эффективных способов утилизации отходов полимерных материалов является одной из значимых задач» [1] современного производства.

Рост производства и потребления полимеров – одно из основных направлений развития мировой экономики. В последние годы темпы роста производства полимерных материалов неуклонно возрастают. Вместе с тем остро встает проблема утилизации полимерных отходов после истечения срока эксплуатации материалов и изделий, получаемых на их основе.

На фоне резкого скачка цен на нефть и нефтепродукты проблема поиска альтернативных источников углеводородов на данный момент является весьма актуальной. Частичным решением данной проблемы является разработка высокоэффективных технологии утилизации полимерных отходов с получением углеводородных топливных фракций в качестве целевых продуктов.

Предполагается, что ближайшее десятилетие в России спрос и предложение на различные виды полимеров будет постоянно расти и опережать темпы роста промышленности. Что негативно скажется на экологических и экономических проблемах в связи с ростом отходом

полимеров. На сегодняшний день ежегодно накапливается от 800 000 до 1 000 000 тонн отходов данного вида в год, при этом сбор и переработка составляют не более 13%.

Научно-исследовательский центр по проблемам управления ресурсосбережением и отходами провел исследования структуры отходов полимеров и выявил, что отходы полиэтилена составляют 34%, полиэтилентерефталат – 20,4%, комбинированные материалы на основе картона и бумаги – 17%, поливинилхлорид – 13,6%, полистирол – 7,6%, полипропилен – 7,4%. Основными материалами для сбора переработки являются 20% - полиэтилен, примерно 17% - полипропилен, менее 10% - поливинилхлорид, 12% - полистирол, примерно 15% – полиэтилентерефталат.

Основные методы утилизации образующихся отходов не подходят для полимерных отходов. Сжигание приводит к образованию соединений, оказывающих опасное влияние на здоровье человека и состояние окружающей среды. Захоронение полимерных отходов не подходит в связи с тем, что разложение происходит очень длительно, а также образуются большие объемы полимером (около 25% от общего объема). Таким образом, самым подходящим методом является переработки. Вторичная переработка полимерных отходов – быстроразвивающаяся и перспективная отрасль промышленности. В России данный метод переработки еще мало распространен, но существует большое интерес в развитии данной отрасли, так как в развитых странах технология переработки вторичных полимеров развивается с большим успехом.

«Одной из наиболее серьезных экологических проблем, стоящих перед многими промышленно-развитыми странами, является загрязнение окружающей среды бытовыми и промышленными отходами, среди которых порядка 15% составляют отходы пластмасс» [1–3]. «Выходом из создавшейся ситуации может стать создание композиционных материалов на основе вторичных полимеров, т.е. вовлечение полимеров в рециклинг» [4, 5].

«Современные исследования в области переработки полимерных материалов предлагают использовать «способы переработки отходов их в ценные органические вещества, к ним относятся термическая и термокаталитическая деструкции в углеводородные фракции, которые после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива» [7].

Спрос на утилизацию полимеров будет ежегодно расти в среднем на 6,5%. Более того согласно статистическим данным за 2016 год, на территории г.Тольятти было собрано и переработано 2500 м³ только ПЭТ-тары. Утилизация вторичного пластика на 2017 год составит более 1,6 млрд. тонн, и это лишь малейшая часть, в мире объемы переработки пластика не превышают и 7%.

Перспективы роста в направлении переработки полимеров обусловлены несколькими факторами. Во-первых, актуально значение с позиции охраны окружающей среды. Во-вторых, отходы полимеров становятся богатым энергетическим и материальным ресурсом, то есть важным экономическим фактором, при дефиците органического сырья. Повторное использование таких отходов дает нам возможность сократить использование естественных ресурсов, снизить потребление энергии и уменьшить выбросы в окружающую среду.

«Количество ежегодно образующихся отходов полимерных материалов огромно (более 200 млн. тонн), поэтому разработка высокоэффективной технологии их переработки в углеводородные топливные фракции позволит создать дополнительный источник производства моторного топлива» [1].

Проблемы исследования: Ежегодно увеличивающееся количество отходов из полимерных материалов и отсутствие эффективных способов получения вторичных материальных ресурсов из них. Необходимость оценки возможности вовлечения отходов производства полипропилена (ПП), занимающего второе место среди всех полимерных отходов после полиэтилена в рециклинг.

Цель исследования: снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет уменьшения количества размещения полимерных материалов путем предложения способа переработки полипропилена в компоненты моторных масел.

Объект исследования: способы переработки полимерных материалов.

Предмет исследования: способа переработки полипропилена в компоненты моторных масел.

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

1. Провести анализ существующих способов переработки полипропилена в компоненты моторных масел.
2. Предложить эффективный способ переработки полипропилена в компоненты моторных масел.

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных и зарубежных ученых в области переработки полимерных материалов.

Теоретическая значимость исследования заключается в представлении систематизации способов переработки полимерных материалов (полипропилена) в компоненты моторных масел.

Практическая значимость исследования представлена практическими решениями для переработки полипропилена в компоненты моторных масел.

Защищаемое положение:

Эффективный способ переработки полипропилена в компоненты моторных масел.

Структура диссертации: диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка используемых источников, включающего 68 наименования. Объем работы составляет 79 страниц машинописного текста, содержит 9 рисунков, 14 таблиц.

Глава 1 Теоретический анализ проблемы переработки полимерных материалов

1.1 Области применения вторичного полипропилена и способы его переработки

1.1.1 Физико-механические и химические свойства полипропилена

Полипропилен обладает свойствами пластичности и прочности, высокой химической и износостойкостью, низкой паро- и газопроницаемостью, а так же положительными электроизоляционными свойствами в большом температурном диапазоне.

При высоких температурах полипропилен проявляет устойчивость к щелочным и кислым средам, растворам солей, маслам различного происхождения. Изделия, изготовленные из полипропилена стойки к кипячению. Полипропилен прост в переработке, легко смешивается с красителями.

Плотность полипропилена $0,91\text{г/см}^3$, это значение считается наименьшим для всех пластмасс, размягчение материала начинается при 14°C , при этом температура плавления 175°C . Полипропилен не поддается коррозии. Чувствительность к свету и кислороду понижается при введении стабилизаторов.

Растяжение полипропилена зависит от скорости приложения нагрузки, а так же от температуры. Чем ниже скорость растяжения, тем выше значение показателей его механических свойств. При высоких скоростях растяжения разрушающее напряжение полипропилена ниже предела текучести.

Показатели основных физико-механических свойств полипропилена приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели основных физико-механических свойств полипропилена

«Плотность, г/см ³ »	0,90 - 0,91
«Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ² »	250 - 400
«Относительное удлинение при разрыве, %»	200 - 800
«Модуль упругости при изгибе, кгс»	6700 - 11900
«Предел текучести при растяжении, кгс/см ² »	250 - 350
«Относительно удлинение при пределе текучести, %»	10 - 20
«Ударная вязкость с надрезом, кгс·см/см ² »	33 - 80
«Твердость по Бринеллю, кгс/мм ² »	6,0 - 6,5»

Полипропилен является химически стойким материалом. Существенное воздействие на полипропилен оказывают сильные окислители, такие как хлорсульфоновая кислота, дымящая азотная кислота, галогены, олеум. Концентрированная 58%-ная серная кислота и 30%-ный пероксид водорода при средней (комнатной) температуре оказывают незначительное действие. Длительное взаимодействие с подобными реагентами при температуре от 60 С может способствовать деструкции полипропилена.

В органических растворителях при комнатной температуре полипропилен подвержен набуханию. При температуре свыше 100°С полипропилен подвержен растворению в ароматических углеводородах (бензол, толуол).

Полипропилен является водостойким материалом. В процессе длительного контакта с водой в течение водопоглощение полипропилена может составить менее 0,5% при комнатной температуре, а при температуре 60°С - менее 2%. В таблице 2 представлены химические свойства полипропилена.

Таблица 2- Химические свойства полипропилена

Свойства	Значение показателя
1	2
«Плотность, г/см»	0,90-0,92
«Массовая доля, %»	
«изотактической фракции»	95...98
«атактической фракции»	5...2
«Предел прочности при разрыве, кг/см ² »	260-400
«Относительное удлинение при разрыве, %»	200-700
«Температура плавления, °С»	160-170
«Температура стеклования, °С»	-10...-20
«Степень кристалличности, %»	50-75

Продолжение таблицы 2

1	2
«Морозостойкость, °С»	-10 и ниже
«Теплопроводность, кал/сек×см×град»	0,00033
«Удельная теплоемкость, кал/г×град»	0,40-0,50
«Коэффициент объемного расширения при 20 °С»	0,00033
«Влагопоглощение за 30 сут при 20 °С, %»	0,03
«Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц»	(3-5)10 ⁻⁴
«Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц»	2,2
«Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом×см»	10 ¹⁷
«Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом»	10 ¹⁶
«Электрическая прочность на переменном токе на пластинах толщиной 1 мм ² /мм»	30-35

Полипропилен также обладает хорошей химической стойкостью и термостойкостью. Некоторые из этих характеристик позволили полипропилену вытеснить полиэтилен из некоторых сфер применения. За счет изучения всех свойств полипропилена, в частности механических, электрических и химических характеристик (таблица 3), можно правильно подобрать материал для конкретной сферы применения.

Таблица 3 – Характеристики полипропилена

Свойства	Значение показателя
1	2
«Стабильность размеров (формоустойчивость)»	
«Коэффициент термического линейного расширения»	6–17×10 ⁻⁵ / °С
«Усадка»	1–3%
«Водопоглощение за 24 ч»	0,01–0,1%
«Диэлектрические свойства»	
«Дугостойкость»	135–180 с
«Диэлектрическая постоянная»	2,3
«Диэлектрическая прочность»	20–28 кВ/мм
«Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)»	3–5×10 ⁻⁴
«Объемное удельное сопротивление»	16–18×10 ¹⁵ Ом·см
«Огнестойкость»	
«Огнестойкость (ОКИ)»	17–18%
«Воспламеняемость (UL94)»	НВ
«Механические свойства»	
«Относительное удлинение при разрыве»	150–600%
«Гибкость (модуль упругости при изгибе)»	1,2–1,6 ГПа
«Твердость по Роквеллу (шкала М)»	30
«Твердость по Шору (шкала D)»	70–83
«Жесткость (модуль упругости при изгибе)»	1,2–1,6 ГПа

Продолжение таблицы 3

1	2
«Предел прочности при растяжении»	20–40 МПа
«Предел текучести при растяжении»	35–40 МПа
«Ударная вязкость по Изоду (образец с надрезом) при комнатной температуре»	20–60 Дж/м
«Ударная вязкость по Изоду (образец с надрезом) при пониженной температуре»	27–107 Дж/м
«Модуль Юнга»	1,1–1,6 ГПа
«Оптические свойства»	
«Глянец»	75–90%
«Матовость»	11%
«Прозрачность (процент пропускания видимого света)»	85–90%
«Физические свойства»	
«Плотность»	0,9–0,91 г/см ³
«Температура стеклования»	–10 °С
«Стойкость к действию излучения»	
«Стойкость к действию γ -излучения»	Низкая
«Стойкость к действию УФ-излучения»	Высокая
«Температура эксплуатации»	
«Температура перехода в хрупкое/пластичное состояние»	От –20 до –10 °С
«Температура тепловой дисторсии при 0,46 МПа (67 фунт/дюйм ²)»	100–120 °С
«Температура тепловой дисторсии при 1,8 МПа (264 фунт/дюйм ²)»	50–60 °С
«Максимальная температура непрерывной эксплуатации»	100–130 °С
«Минимальная температура непрерывной эксплуатации»	От –20 до –10 °С
«Другие свойства»	
«Стойкость к стерилизации (многократной)»	Низкая
«Теплоизоляционные свойства (коэффициент теплопроводности)»	0,15–0,21 Вт/(м·К)
«Химическая стойкость»	
«Ацетон (100%), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Гидроксид аммония (30%-ный раствор), при 20 °С»	
«Гидроксид аммония (разбавленный раствор), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Ароматические углеводороды, при 20 °С»	Неудовлетворительная
«Ароматические углеводороды, в горячем состоянии»	
«Бензол (100%), при 20 °С»	Ограниченная
«Бутил ацетат (100%), при 20 °С»	
«Бутил ацетат (100%), при 60 °С»	Неудовлетворительная
«Хлорированные растворители, при 60 °С»	
«Хлороформ, при 20 °С»	Ограниченная
«Диоктил фталат (100%), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Диоктил фталат (100%), при 60 °С»	Ограниченная
«Этанол (96%-ный раствор), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Этиленгликоль (этандиол) (100%), при 100 °С»	
«Этиленгликоль (этандиол) (100%), при 20 °С»	
«Этиленгликоль (этандиол) (100%), при 50 °С»	
«Глицерин (100%), при 20 °С»	
«Пероксид водорода (30%), при 60 °С»	Ограниченная

Продолжение таблицы 3

1	2
«Керосин, при 20°С»	
«Метанол (100%), при 20°С»	Удовлетворительная
«Метилэтил кетон (100%), при 20°С»	
«Минеральное масло, при 20 °С»	Удовлетворительная
«Фенол, при 20 °С»	
«Силиконовое масло, при 20 °С»	Удовлетворительная
«Гидроксид натрия (40%-ный раствор)»	
«Гидроксид натрия (10%-ный раствор), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Гидроксид натрия (10%-ный раствор), при 60 °С»	Удовлетворительная
«Гидроксид натрия (20%-ный раствор), при 20 °С»	
«Сильные кислоты (концентрированные), при 20 °С»	Удовлетворительная
«Толуол, при 20 °С»	Ограниченная
«Толуол, при 60 °С»	Неудовлетворительная
«Ксилол, при 20 °С»	

«Полипропилен - это термопластический синтетический полимер, который относится к классу полиолефинов. «Выпускается в виде порошка белого цвета или гранул с насыпной плотностью 0,4-0,5 г/см³. Полипропилен производится стабилизированным, окрашенным и неокрашенным» [12].

Из большого количества полимеров полипропилен считается менее всего наносящим вред здоровью человека и является одним из лидеров потребления пост-потребительских пластмасс. Спрос на подобный тип полимера высок благодаря его свойствам и техническим характеристикам.

Вторичный полипропилен нетоксичный, гибкий полимер, обладает близкими к первичному полипропилену характеристиками, ценными качествами и свойствами - высокой устойчивостью к механическим воздействиям и ударопрочностью, стойкостью к воздействию кислот, щелочей и солей, термостойкостью (минимальная температура плавления +160°С).

Вторичный полипропилен – один из основных полимеров, который используется практически во всех сферах промышленности:

- строительство - в производстве фитингов, труб для систем внутренней канализации, крепежных изделий (дюбелей), фасадных частей зданий и направляющих элементов крепежа. Легкость полипропилена обеспечивает быстроту возведения новых зданий;

- автопромышленность - при изготовлении деталей экстерьера автомобилей (бамперы, обтекатели порога пола и др.), изделий технического назначения, патрубков (вентиляции, системы охлаждения и т.д.), уплотнителей (дверей, капота и кузова), напольные коврики;
- электротехника - вторичный полипропилен используется в корпусах и деталях недорогих электроприборов;
- бытовые товары - в упаковке, в производстве различной тары, контейнеров, посуды для хозяйственных нужд;
- сельскохозяйственная промышленность - в инвентаре (совки, лопаты, ведра и т.д.);
- мебель – фурнитура, запасные части, пластиковая мебель.
- швейная промышленность – фурнитура.
- пищевая промышленность - пластиковые бутылки, крышки и пробки.
- медицинская промышленность - шприцы и капельницы.

В таблице 4 представлена информация по долям мирового потребления полипропилена по отраслям промышленности.

Таблица 4 - Мировое потребление полипропилена по отраслям промышленности

Область применения	Доля, %
«Упаковка	33
Мебель	14
Транспорт	12
Товары широкого потребления	10
Электроника	9
Строительство	6
Другие	16»

Полипропилен (ПП) является прочным и жестким, кристаллическим термопластичным полимером, получаемым из мономерного пропилена. Полипропилен – это линейный углеводородный полимер. Полипропилен имеет химическую формулу $(C_3H_6)_n$. Сегодня полипропилен является одной из самых дешевых из всех доступных пластмасс. Структура полипропилена представлена на рисунке 1.

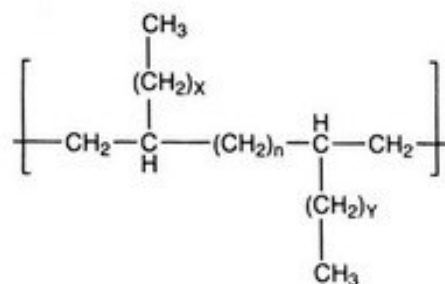


Рисунок 1 – Структурная формула разветвленного полиэтилена.

Полипропилен относится к семейству полиолефинов и входит в тройку наиболее часто используемых полимеров. Из всех крупнотоннажных пластмасс полипропилен имеет самую низкую плотность.

Полипропилен используется на практике, как в виде пластмассы, так и в виде волокна в следующих сферах: автомобилестроение; строительство (трубы и др.); производство потребительской продукции; упаковка; производство мебели; получение моторных масел.

Свойства и преимущества полипропилена:

1. Температура плавления полипропилена составляет:

- гомополимер: 160–165 °С;
- сополимер: 135–159 °С.

2. Полипропилен является одним из наиболее легких полимеров из всех стандартных пластмасс. Эта особенность позволяет использовать его при производстве легких конструкций.

- Гомополимер: 0,904–0,908 г/см³;
- Рандом-сополимер: 0,904–0,908 г/см³;
- Ударопрочный сополимер: 0,898–0,900 г/см³.

3. Стойкостью к химическому воздействию пропилен:

- характеризуется очень высокой стойкостью к действию разбавленных и концентрированных кислот, спиртов и оснований.
- имеет хорошую стойкость к действию альдегидов, сложных эфиров, алифатических углеводородов, кетонов.

- характеризуется ограниченной стойкостью к действию ароматических и галогенсодержащих углеводородов и окислителей.
- «является высокогорючим материалом.
- сохраняет механические и диэлектрические характеристики даже при повышенных температурах, в условиях повышенной влажности и даже при погружении в воду. Полипропилен является водонепроницаемым.
- характеризуется высокой стойкостью к растрескиванию от напряжений под воздействием окружающей среды.
- характеризуется низкой чувствительностью к воздействию микроорганизмов (бактерии, грибы и т.д.).
- обладает хорошей стойкостью при стерилизации паром» [10].

«Для улучшения физических и/или механических характеристик в полипропилен могут вводиться полимерные добавки, такие как осветлители, антипирены, стеклянные волокна, минеральные наполнители, электропроводные наполнители, смазки, пигменты» [12].

Например: полипропилен характеризуется низкой стойкостью к действию УФ-излучения, поэтому в него часто вводятся светостабилизаторы в виде затрудненных аминов. Это позволяет повысить срок эксплуатации материала по сравнению с немодифицированным полипропиленом.

Кроме того, для повышения эксплуатационных характеристик и улучшения перерабатываемости в полипропилен дополнительно вводятся наполнители (глина, тальк, карбонат кальция и т.д.) и армирующие добавки (стеклянные волокна, углеродные волокна и т.д.).

Благодаря значительному улучшению эксплуатационных характеристик (новые добавки и наполнители, а также новые процессы полимеризации и новые методы смешения), полипропилен все чаще рассматривается не как дешевый материал, а как полимер с высокими эксплуатационными характеристиками, который можно использовать в качестве альтернативы традиционным конструкционным пластмассам, а

иногда даже металлам (например, марки ПП, армированные длинными стеклянными волокнами).

Недостатки полипропилена:

- низкая стойкость к действию УФ-излучения, ударной нагрузки и образованию трещин;
- высокая хрупкость при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- низкая максимальная температура эксплуатации ($90\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- подвергается воздействию окисляющих кислот, быстро набухает в хлорированных растворителях и ароматике;
- на стойкость к тепловой деструкции существенно влияет наличие контакта материала с металлами;
- изменение размеров изделий после формования вследствие протекания процесса кристаллизации. Эта проблема может решаться добавлением нуклеирующих агентов;
- плохая адгезия красок.

1.1.2. Показатели качества вторичного полипропилена

В любой сфере промышленности существует заинтересованность в минимизациях производственных потерь. Этот факт способствует развитию технологий, и позволяет внедрять инновации в производство. Примером подобного рода инноваций принято считать работы, которые связаны с вторичной переработкой полимеров. В частности, сырье, которое является гранулой из утилизированных полимеров, сегодня является материалом, который применяется в различных производственных сферах.

Основным источником вторичного полипропилена считаются пластиковые короба, изделия хозяйственного назначения, корпуса аккумуляторных батарей, бамперы и прочие пластиковые детали автомобилей. В меньшей степени вторичной переработке подвержены упаковочные изделия из этого материала.

Качество вторичного полипропилена зависит от условий, в которых находилось изделие в процессе использования. Чем меньше оно было подвержено внешним воздействиям, тем ближе свойства вторичного материала к первичному. Однако условия эксплуатации редко бывают благоприятными.

Качество вторичного полипропилена определяется показателями:

- прочность и стойкость к механическим воздействиям, пластичность - способность выдерживать удары и иметь высокую динамическую сопротивляемость,

- легкость,

- химическая устойчивость к воздействию воды, агрессивных сред (щелочным и солевым растворам, кислотам, спиртосодержащим жидкостям и т.п.), электричества.

- термостойкость - имеет сопротивляемость к воздействию высоких температур газа и пара,

- гидростойкость,

- низкая теплопроводность,

- совместимость - легко совместим с различными продуктами природного и технологического происхождения.

- экологичность,

- эксплуатационные возможности,

Кроме того, применение различных добавок повышает морозостойкие свойства материала. В таблице 5 представлен структурный анализ упаковочных материалов.

Таблица 5 – Структурный анализ полимерных упаковочных материалов

Материал упаковки	Вид упаковки	Физ.-мех. свойства	Применение	Экологическая безопасность/ Вторичная переработка	Эксплуатационные особенности	
					Преимущества	Недостатки
1	2	3	4	5	6	7
Основные традиционные неразлагаемые полимеры						
«Полиэтилен ПЭ»	«Пленки, пакеты, тубы и др.»	«Прозрачный, высокое относит. удлинение при разрыве (500-600%), неплотный ($\rho=0,91-0,96$ г/см ³), Морозостойкий»	«Для хранения, транспортирования пищ. и пром. Товаров»	«Плохо утилизируется и перерабатывается. Вреден для окружающей среды (разлагается более 100 лет)»	«Легкая упаковка. Можно хранить разные виды товаров. Очень дешевый»	«Ограничения по температуре эксплуатации (нагрев до 60°C и охл. до минус 80°C)»
«Полипропилен ПП»	«Посуда, тара и др.»	«Высокое относит. удлинение при разрыве (300-800%), неплотный ($\rho=0,90$ г/см ³), термостойкий, не морозостойкий»	-//-	-//-	«Широкий диапазон температур применения (от 130 до минус 25°C)»	«Ограничения по низким температурам (до минус 25°C)»
«Полистирол ПС»	«Посуда, блистеры и др.»	«Жесткий, хрупкий, с низкой плотностью ($\rho=1,06-1,12$ г/см ³), средней морозостойкостью (до минус 40°C). Относительное удлинение более 45%»	-//-	-//-	«Применяется для разных товаров, т.к. хорошо формуется»	«Хрупкий. Ограничения по высоким температурам (до 70°C)»
«Полиэтилен-террафталат ПЭТФ»	«Бутылки, контейнеры и др.»	«Низкая плотность ($\rho=1,38-1,4$ г/см ³), низкое относит. удлинение при разрыве (2-4%), низкий коэффициент диффузии углекислоты»	-//-	«Подвергается вторичной переработке»	«Для газированных напитков»	«Ограничения по температуре эксплуатации (от 70 до минус 50°C)»

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
Основные разлагаемые полимеры						
«Полилакт ид ПЛА»	«Пленки, бутылки, одноразовая посуда, пакеты и др.»	«Низкая плотность ($\rho=1,27$ г/см ³), низкая теплостойкость, высокий коэффициент диффузии углекислоты»	-//-	«Хорошо разрушается/утилизируется в промыш. условиях и окр. среде до CO ₂ и H ₂ O»	«Применим для разных товаров»	«Не пригоден для газированных напитков. Ограничения по низким температурам (до минус 25°C)»
«Полигидроксидбутират ПГБ»	То же	«По свойствам близок к ПП. Не токсичен. В основном используется в смесях полимеров»	-//-	-//-	-//-	«Хрупкий – в чистом виде. Дорогой»

Вторичный полипропилен по цвету бывает прозрачным, голубым, зеленым, черным или же других цветов. Имеет структуру гранулы без значительных отличий от оригинального материала, а поэтому переработка полимера может осуществляться множеством циклов.

1.1.3 Сбор и сортировка полипропилена

Существует три основных разновидности полимерных отходов:

- технологические – состоят из двух групп: устранимые (бракованная продукция, которая перерабатывается в другое изделие) и неустраиваемые (отходы в процессе производства полимеров, устраняющиеся при переработке и изготовлении новой продукции);
- отходы общественного потребления – мусор, который относится к повседневной жизни людей, выбрасываемый с пищевыми отходами;
- отходы производственного потребления – вторичные полимеры, которые пригодны для переработки по причине не большого уровня загрязненности (упаковочные изделия, мешки, шины и прочее).

При переработке важна однородность применяемых полимеров, степень их загрязненности, цвет и вид, форма поставляемых отходов (спрессованность, упаковка и т.п.). Для переработки полипропилен необходимо отделение от других полимеров. Это делается за счет использования удельной плотности материала. Она отличается от удельной плотности других полимеров. Ее удельная плотность равна 0,93-0,95 г/см³. Таким образом, в случае, когда все прочие пластики будут тонуть, у этого пластика существует вероятность оказаться на поверхности. Еще полимеры разделяют друг от друга посредством различных индексов текучести расплава.

Чтобы повысить стоимость вторичного продукта полипропилен необходимо подвергать сортировке по цветам.

Важным вторичным сырьем может считаться материал, который прошел переработку после предварительной очистки. В случаях, когда степень загрязнения высока или отходы полимера несут большой процент примесей или прочие составляющие, они подвергаются специальной и тщательной чистке перед тем, как будут отданы на переработку.

В зависимости от этих параметров степень пригодности конкретной партии к дальнейшей обработке и, следовательно, ее рыночная стоимость, может заметно колебаться.

Сдаются отходы полипропилена в пункты приемки. В малых количествах полимеры на заводы по переработке не сдают, по этой причине создаются специальные пункты приемки мусора, в которые население и малые организации могут сдавать отходы полимеров за денежное вознаграждение. В этих пунктах выполняется первичная сортировка и прессование сырья.

Сегодня в России основными звеньями в цепочке сбора и сортировки полимеров являются:

- значительная доля поступающего на переработку вторичного сырья нелегально собирается на мусорных полигонах. Этим занимаются частные

фирмы и управления полигонов. Собранные и отсортированные материалы продаются посредникам и напрямую производителям.

- «выход сырья на рынок после первичной сортировки на специальных мусороперерабатывающих пунктах.

- закупка перерабатывающими компаниями материала у крупных торговых комплексов - это сырье представляет собой использованную упаковку» и считается наиболее «чистым» и подходящим для дальнейшего применения [45].

- сбор вторичного сырья благодаря внедрению программы, которая необходима для выполнения раздельного сбора мусора. Сегодня подобная программа выполняется на низком уровне по причине отсутствия активности граждан. Люди без определенного места жительства совершают акты вандализма, которые заключаются в поломке контейнеров, которые предназначены для раздельного сбора отходов;

- предварительная переработка отходов полимеров происходит следующим образом - обработка полимеров на перерабатывающем производстве: выполнение грубой сортировки отходов смешанного вида, измельчение вторичного сырья, разделение смешанных отходов, мойка, сушка и процесс грануляции.

В большинстве случаев применяется ручная сортировка, поскольку соответствующее оборудование дорогостоящее и не всегда имеет эффективность. Собранные и отсортированные отходы могут быть переработаны во вторичный гранулят, либо сразу поступить на производство новой продукции.

1.1.4 Способы утилизации полипропилена

Рост производства полипропилена влечет за собой неизбежное увеличение отходов и как следствие проблемы утилизации.

Организация определенных стадий утилизации полимеров сопровождается техническими и экономическими трудностями. Это

приводит к увеличению стоимости продукта на выходе. Это направление считается новым для российской промышленности и экономики в целом. Интерес к получению не дорогих ресурсов, которыми являются вторичные полимеры, довольно актуален.

К способам утилизации полимеров относятся:

1. Захоронение.

2. Ликвидация путем сжигания и саморазложения под воздействием УФ - излучения, воды, воздействия с микроорганизмами. Пиролиз – это термическое разложение продуктов в сочетании с кислородом или без него. Он позволяет произвести высококалорийное топливо и сырье, а так же полуфабрикаты, которые используются в разных технологических процессах, и мономеры, которые применяются в процессе синтеза полимеров.

3. Недеструктивная утилизация - переработка бывших в употреблении полимеров после механической переработки (отчистки и гранулирования), повторное применение после химической модификации.

4. Деструктивная утилизация – заключается в разложении продукта с образованием исходных продуктов низкомолекулярного уровня (мономеров, олигомеров).

К примеру – довольно редко пластиковые компоненты в автомобилестроении перерабатываются по замкнутой циклической схеме. Компания «Renault» в процессе производства автомобильной модели «Megane» применяет переработанные полипропиленовые бамперы в технологическом процессе производства новых. Вторичный полипропилен применяется так же и для производства других автомобильных деталей, к которым предъявляются более заниженные требования (вентиляционные патрубки, уплотнения, коврики и пр.). Подобное применение вторичного полипропилена в производстве приравнивается к каскадной утилизации.

В Российской Федерации работа по утилизации вторичного полимерного сырья целенаправленно началась еще в конце 70-х годов

пошлого века, но, полное отсутствие системы функций сбора и сортировки отходов существенно приостанавливает темпы утилизации.

В настоящее время наиболее приемлемой для России считается переработка отходов полимерных материалов механическим рециклингом, потому что рециклинг не требует дорогостоящего оборудования и способен реализовываться в любом месте накопления отходов.

Утилизация основного объема пластика заключается в захоронении в почву или же сжигании. Захоронение отходов полимерной тары и упаковки на полигонах связано с выведением из оборота значительных территорий, длительным загрязнением окружающей среды и считается нерациональным с энергетической точки зрения. Проблемой утилизации подобного типа является ее недопустимость с экологической точки зрения. При захоронении материалов проходит отравление почвы по причине наличия в их составе вредных веществ. При сжигании в атмосферный воздух выделяются пары ядовитых веществ. И, тем не менее, этот метод до сих пор активно применяется как существующая альтернатива прочим вариантам утилизации.

Сжигание отходов полимерных материалов не нуждается в особой сортировке по типам полимеров, но соединено с опустошением земельных недр и катастрофическим увеличением поверхности земли, которая становится непригодной для функционирования жизни на земле. При этом образующиеся токсичные газообразные продукты, обуславливают интенсификацию парникового эффекта и формирование озоновых дыр. Для нейтрализации подобных выбросов необходима установка комплекта дорогостоящего очистного оборудования, что на сегодняшний день делает такое производство совершенно нерентабельным

Переработка полимерных материалов развивается слабо по следующим причинам:

- отсутствие в стране существенных нормативно-технических условий и производств для создания качественного вторичного сырья. В зависимости от этого, для вторичного полимерного сырья, которое создается из отходов,

характерным становится невысокое качество, и произведенная продукция становится не конкурентоспособной;

- высокая стоимость переработки пластмасс;
- низкий уровень сбора и переработки материала в связи с отсутствием экономических условий и законодательной поддержки государства;
- отсутствие информационной базы относительно вопроса переработки и отдельного сбора мусора;

Оценочные цифры объемов отходов производства и потребления, скопленных в России на начало 2018 г., опираясь на данные Росприроднадзора, превысил цифру в 40 млрд. тонн. В стране за 2017 г. образовались 5 млрд. 898 млн. тонн бытового и промышленного мусора, из них повторно использованы 3,500 млрд. тонн. Из них 461 тыс. тонн составляют пластиковые отходы, 350 тыс. тонн которых были утилизированы. Коэффициент извлечения полимерных отходов составляет 10-15%. Полимерные отходы образуются в значительном количестве – около 3,3 млн тонн. На территории Самарской области за 2017 г. образованно 3800,1 тыс. тонн отходов. Исходя из данных Росприроднадзора по Самарской области в 2017 г. на полигонах были размещены 1,3 млн. тонн отходов. За 2017г. ООО «ЭкоРесурсПоволжье» переработал 137 744 млн. тонн отходов, из них 798,5 тыс. тонн составили полимерные отходы. Ежегодно это количество увеличивается примерно на 5%.

Наиболее привлекательные для вторичной переработки являются отходы производства крупнотоннажных полимеров. Доля их вторичной переработки достигает 80 % так, как они являются наиболее чистыми, при этом наибольшая масса отхода возвращается в производственный процесс по месту образования.

Рынок сырья вторичного полимера формируется из твердых коммунальных отходов. Около 60% пластиковых отходов образуются в жилом секторе - этот участок потребления является наиболее

затруднительным для вторичной переработки из-за проблем со сбором и сортировкой отхода. Остальные 40% приходится на отходы промышленных и строительных секторов [67].



Рисунок 2 – Основные виды полимерных отходов

Пластиковые отходы являются одним из самых важных сегментов рынка переработки так, как достаточно легко поддаются вторичной переработки без значительной утери своих физико-химических свойств, и в тоже время несет непоправимый урон экологии из-за долгого разложения. В связи с этим рынок вторичной переработки пластмасс является привлекательным не только с экономической точки зрения, но и с точки зрения возникновения в перспективе законодательной поддержки государства, образования нормативно-технических условий и производств. Большинство ведущих государств заинтересованно сосредотачиваются на уменьшение объемов производимых отходов, а так же на переработке отходов с целью их становления ценным ресурсом, а не экономическим грузом.

В г.о. Тольятти существуют несколько компаний имеющие мусоросортировочные комплексы:

– ООО «ЭкоРесурсПоволжье», который входит в ГК «ЭкоВоз», осуществляющая сбор и трансфер отходов с I по IV класса опасности, утилизирует и обрабатывает отходы III –IV класса опасности, в том числе утилизация строительных отходов.

– ООО «ЭкоРециклингГрупп», занимается сбором и транспортированием отходов I - IV класса опасности, обработка отходов II – IV класса опасности.

1.2 Литературно-патентный обзор о способах переработке полипропилена

1.2.1 Способы переработки полипропилена

Полипропилен может перерабатываться в изделия практически любым методом переработки. Наиболее типичными методами переработки полипропилена являются: литье под давлением, экструзионно-раздувное формования, экструзия общего назначения.

1. Литье под давлением

– Температура расплава: 200–300°C

– Температура формы: 10–80°C

– При правильном хранении перед переработкой материал не требуется подвергать сушке

– При высокой температуре формы повышается уровень глянца и улучшается внешний вид получаемых изделий

– Степень усадки материала в форме составляет от 1,5 до 3%, в зависимости от условий переработки, реологических характеристик полимера и толщины стенки формуемого изделия

2. Экструзия (трубы, раздувные и плоскощелевые пленки, изоляция на кабели и провода и т.д.)

– Температура расплава: 200–300 °C

– Степень сжатия материала: 3:1

– Температура материального цилиндра: 180–205 °C

– Предварительная сушка: не требуется. Вторичный материал необходимо сушить в течение 3 часов при температуре 105–110 °С (221–230°F)

3. Раздувное формование (экструзия с последующим раздувом)
4. Компрессионное формование (прессование)
5. Ротационное формование
6. Инжекционно-раздувное формование
7. Экструзионно-раздувное формование
8. Ориентированное инжекционно-раздувное формование
9. Экструзия общего назначения

С помощью специального процесса может также получаться вспененный полипропилен (ППВ). Материал хорошо перерабатывается методом литья под давлением, при этом он широко используется как при периодических, так и при непрерывных процессах [66].

Процессы переработки полимеров достаточно сложны и разнообразны. Основными способами переработки полипропилена являются следующие методы:

- экструзия полипропилена (выдавливание) - технология, позволяющая получать трубы, пленки и листы различной толщины за счет подачи расплава полиэтилена на экструдер;
- литье под давлением позволяет изготавливать изделия различной формы, чаще всего применяется для изготовления тары и упаковки;
- выдув используется для производства пустотелых предметов, емкостей. Применяется для производства тары для пищевых продуктов, когда требуется повышенная прочность и эластичность (в качестве более надежной альтернативы стандартной ПЭТ-тары);
- ротационное формование позволяет изготавливать полые изделия круглой формы (емкости, тару);

– вспенивание позволяет существенно модифицировать физические свойства полипропилена, превратив его в упругий и устойчивый к механическим повреждениям материал с низкой теплопроводностью, применяемый для изготовления одноразовой посуды, теплоизоляционных листов и прочих изделий.

Самыми популярными на сегодняшний день методами «являются метод экструзии и литье под давлением после которых получается экструдированный полипропилен и полипропилен литьевой. Вторичный полипропилен используется в различных смесях с первичным полипропиленом или другими полиолефинами при литье под давлением (короба, корпуса) или экструзии (различные профили и полуфабрикаты). Экструдированный полипропилен получают путем выдавливания порошкообразного или гранулированного полипропилена через головку (формующую) экструдера. Происходит это так: полимер, загружаемый в экструдер, попадает в камеру, нагретую паром или электричеством. Шнек (вращающийся винт) выдавливает его из этой камеры через формующие отверстие. По мере выхода из аппарата экструдированный полипропилен застывает в потоке воздуха в охлаждающей емкости или сразу около отверстия» [13].

«Полипропилен литьевой получают путем пластификации (в отсутствие воздуха) порошкообразного или гранулированного полипропилена и его перемещения (при высокой скорости давления и высоком давлении) в литьевую формующую плоскость, в которой он твердеет за счет сшивки или охлаждения. Происходит это под воздействием высокой температуры материального цилиндра, в состоянии вязкой текучести, с последующим впрыскиванием в форму гомогенизированного материала, имеющую достаточную температуру для затвердевания расплава. После этого полипропилен литьевой при открытии формы автоматически выбрасывается. Одним из основных критериев, определяющих выбор технологического способа переработки полимеров в изделия, является

показатель текучести расплава (ПТР)» (таблица 6) [6]. Как видно из данных таблицы 6, «для того, чтобы переработка полимеров могла осуществляться методом литья под давлением – одним из наиболее часто используемых методов переработки пластмасс, ПТР должен иметь значения от 5 до 20 г/10 мин.

Таблица 6 - Зависимость способа переработки полимерных материалов от ПТР

«ПТР*, г/10 мин	Способ переработки
0,03	прессование
0,30–3,00	экструзия
5,00–20,00	литье под давлением
15,00–30,00	производство волокон»

«*Под ПТР понимают массу расплава полимера в граммах, вытекающую через калиброванный капилляр стандартных размеров под действием фиксированной нагрузки при выбранной температуре расплава определенной для каждого полимера за 10 мин. или пересчитанную на длительность истечения 10 мин.» [15].

1.2.2 Литературно-патентный обзор о способах переработке полипропилена в компоненты моторных масел

Всем пластмассам присваивается «Код идентификации полимера/Код рециклинга пластмасс» в зависимости от типа используемого в них полимера. Полипропилен имеет идентификационный код – 5.

Полипропилен полностью 100% может подвергаться вторичной переработке (рециклингу). Примеры изделий, получаемых из вторичного полипропилена (в-ПП): корпуса автомобильных аккумуляторов, сигнальное освещение, кабели батарей, метлы, щетки, скребки для льда и т.д.

Процесс рециклинга полипропилена обычно включает стадию плавления отходов пластмасс при температуре 250°C с целью удаления из материала примесей, последующую стадию удаления оставшихся молекул в

условиях вакуума, а также стадию перевода в твердое состояние при температуре примерно 140°C. Этот вторичный полипропилен может смешиваться с первичным полипропиленом в количестве до 50%. Основная проблема рециклинга полипропилена связана с большим объемом потребления этого полимера. Так, например, в настоящее время рециклингу подвергается только примерно 1% использованных ПП-бутылок. Для сравнения, в настоящее время перерабатывается 98% использованных бутылок, изготовленных из ПЭТФ и ПЭВП (ПЭНД).

Полипропилен является безопасным материалом, поскольку он не имеет значительного влияния на здоровье человека и не оказывает на него химическое и токсическое действие.

В публикации «Технология пластических масс», автор которой является Коршаков В. В., описаны технологические процессы производства, свойства, а также указаны области применения пластических масс. В общей работе Власова С. В., Кандарина Л. Б., Кулезнева В. Н. под названием «Основы технологии переработки пластмасс» и в издании Воробьева В. А., Андрианова Р. А. «Технология полимеров» рассматриваются актуальные, для данной исследовательской работы, вопросы технологий производства полимеров, содержатся данные по выбору пластмасс для создания конкретного целевого назначения.

В таблице 7 представлены результаты патентного поиска в области переработки полимеров и способов получения из них моторных масел.

Таблица 7 – Патентный поиск

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Сущность заявленного технического решения
1	2	3	4	5	6
RU 2451696 C2	27.05.2012	Учреждение Российской Академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (RU)	Аксенов Дмитрий Григорьевич (RU), Кихтянин Олег Владимирович (RU), Ечевский Геннадий Викторович (RU)	«Способ утилизации отходов полимеров с его использованием и способ получения моторных топлив и масел»	«Способ заключается в превращении отходов полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол или их любых смесей, в смесь углеводородов. Процесс осуществляют в присутствии катализатора при температуре 350-550°C и давлении не более 1.5МПа. В качестве катализатора используют цеолит алюмосиликатного состава с мольным отношением SiO_2/AlO_3 не более 450 и структурой типа: ZSM-5, ZSM-11, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, BETA, либо галлосиликат, либо галлоалюмосиликат, либо железосиликат, либо железоалюмосиликат, либо хромосиликат, либо хромалюмосиликат со структурой ZSM-5, ZSM-11, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, BETA, либо алюмофосфат со структурой типа AlPO-5, AlPO-11, AlPO-31, AlPO-36, AlPO-37, AlPO-40, AlPO-41 с введенным в структуру любого из указанных видов катализатора на стадии синтеза элементом, выбранным из ряда: магний, цинк, галлий, марганец, железо, кремний, кобальт, кадмий или их любая смесь. Полученную смесь» [40] углеводородов подвергают дальнейшей переработке с получением высококачественных моторных топлив и масел. Применение катализатора приводит к снижению температуры реакции и к увеличению выхода жидких углеводородов до 85 мас.%. Изменение количества получаемых бензина, дизельного топлива и сжиженного газа может регулироваться в широких пределах путем изменения условий проведения процессов»
RU 2589155	10.07.2016	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение	Мустафин Ахат Газизьянович (RU)	«Способ переработки органических полимерных	«Изобретение относится к «утилизации отходов полимеров путем каталитической деструкции с получением топлив или компонентов топлива. Способ переработки органических полимерных отходов включает ожижение измельченных полимеров, смешение с»

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
		<p>высшего профессионального образования "Башкирский государственный университет" (RU)</p>	<p>Галиахметов Раиль Нигматьянович (RU) Судакова Оксана Минигуловна (RU)</p>	<p>Отходов»</p>	<p>«катализатором и термокаталитическую деструкцию реакционной смеси при нормальном атмосферном давлении, при этом в качестве катализатора используют 2-этилгексаноат никеля (II) в виде 40-45%-ного раствора в бензоле, взятого в массовом соотношении отход: катализатор 1:0,03-0,06, а ожижение отходов и термокаталитическую деструкцию осуществляют путем нагрева реакционной массы до температуры 300-400°C при рециркуляции легких углеводородов в течение 0,5-1,5 часа с последующим отгоном жидких углеводородов. Технический результат заключается в упрощении технологического процесса переработки отходов полимеров» [41]</p>
<p>RU 2 216 554 C1</p>	<p>03.09.2003</p>	<p>Институт химии и химической технологии СО РАН</p>	<p>Шарыпов В.И. Береговцова Н.Г. Барышников С.В. Кузнецов Б.Н.</p>	<p>«Способ термической переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводородов»</p>	<p>«Изобретение относится к химической технологии, а именно к технологии утилизации синтетических полимерных материалов, и может быть использовано для получения химических веществ и моторных топлив из отходов пластмасс. Задачей изобретения является разработка экологически безопасного способа переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводородов в легкокипящие до 200°C углеводородные продукты методом их термического разложения без доступа кислорода. В способе переработки отходов синтетических полимеров, включающем приготовление смеси перерабатываемых полимеров и вещества - инициатора свободных радикалов - , нагревание полученной смеси без доступа кислорода с последующим выделением жидких продуктов, согласно изобретению в качестве инициатора свободных радикалов используют гидролизный лигнин, взятый в количестве большем, чем 10-15% к массе перерабатываемых полимеров и процесс проводят до максимального выхода фракции легкокипящих углеводородов» [34]</p>

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
«RU 2156270	20.09.2000	Общество с ограниченной ответственностью «Научно-экологические программы»	Платонов В.В.	Способ переработки резиносодержащих и органических промышленных и бытовых отходов	«Изобретение относится к способам переработки резиносодержащих и органических промышленных и бытовых органических отходов и может быть использовано в нефтехимической и химической отраслях промышленности. Сущность: отходы подвергают термokatалитическому ожижению при 220-360°C, давлении 1-3 МПа в углеводородном водорододонорном растворителе в присутствии инициатора - свободного йода и/или йодсодержащих соединений, взятых в количестве 0,01-0,50 мас. % от растворителя с последующим отделением жидких продуктов и их ректификацией с получением целевых продуктов. Используют органические и неорганические йодсодержащие соединения, выбранные из группы, содержащей йодида калия, титана, кобальта, никеля, этилиодид, третбутилоидид и др. или их смеси. В качестве растворителя используют алкилбензол, смесь алкилбензолов, алкилбензолсодержащие углеводородные смеси. Предпочтительно способ проводят при массовом соотношении отходы : растворитель, равном 1: 2 - 4. Проведение способа позволяет упростить технологию процесса, повысить выход жидких продуктов лучшего качества, которые возможно использовать в качестве компонентов моторного топлива и химического сырья.» [36]
RU 2 522 615 C2	20.07.2014	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт	Пахманова Ольга Анатольевна (RU), Дементьев Константин Игоревич (RU),	Способ совместной переработки нефтяных фракций и полимерных отходов	«Изобретение относится к области химии и может быть использовано в нефтепереработке с целью утилизации наиболее широко распространенных полимерных отходов и с получением из них ценных продуктов нефтепереработки. Способ включает совмещение полимерных отходов и нефтяных фракций, введение полученной смеси непосредственно в реактор и осуществление крекинга при повышенной температуре и атмосферном давлении, при этом в качестве нефтяных фракций используют вакуумный дистиллят, в качестве реактора - реактор каталитического» [35].

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
		нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (RU)	Герзелиев Ильяс Магомедович (RU), Антонов Сергей Вячеславович (RU), Хаджиев Саламбек Наирович (RU)		«крекинга, указанное совмещение осуществляют растворением полимерных отходов, взятых в количестве 1-7 мас.% по отношению к исходному сырью, в нефтяных фракциях при температуре, обеспечивающей полное растворение в них полимерных отходов, крекинг осуществляют при температуре 475-525°С при массовой скорости подачи сырья 1,8-7,0 ч ⁻¹ в присутствии цеолитсодержащего катализатора типа Y, содержащего в качестве обменных катионов редкоземельные элементы. Изобретение позволяет увеличить выход бензиновой фракции дистиллятов до 53 мас.% и легкого газойля до 24 мас.% и получить дополнительное количество моторных топлив и сырья для нефтехимии - низших углеводородных газов состава C2-C4, использовать действующие установки, имеющиеся в отечественной промышленности, снизить загрязнение окружающей среды полимерными отходами, получить бензиновую фракцию с высоким октановым числом (не ниже 91,0)» [35].
RU 2167168	20.05.2001	Летечин Владимир Михайлович, Летечина Татьяна Владимировна, Старков Сергей Витальевич	Летечин В.М.	«Способ переработки органических полимерных отходов»	«Изобретение относится к химической переработке органических промышленных и бытовых полимерных отходов в моторное топливо и химическое сырье. Осуществляют термоожижение отходов при температуре выше 270°С при повышенном давлении по меньшей мере в одном растворителе - алкилбензоле, отделение жидкой фракции и ее дистилляцию. При термоожижении отходов используют повышенное давление не менее 6,1 МПа, а после дистилляции жидкую фракцию с температурой кипения не менее 210°С вводят при термоожижении вновь перерабатываемых отходов в качестве дополнительного компонента к растворителю в массовом соотношении дополнительного компонента и растворителя не менее 1:1. Упрощение технологии, снижение расхода растворителя, увеличение выхода бензиновой фракции и технического углерода лучшего качества» [37]

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
RU 2262520	20.10.2005	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Белгородский государственный университет (ГОУ ВПО Белгородский государственный университет) (RU)	Лебедева О.Е. (RU), Белецкая В.А. (RU), Фурда Л.В. (RU)	«Способ переработки органических полимерных отходов»	«Изобретение относится к переработке органических полимерных отходов в моторное топливо и химическое сырье, которое может быть использовано в органическом и нефтехимическом синтезе. Описывается способ переработки органических полимерных отходов, включающий ожижение полимеров, смешение с катализатором и термokatалитическую деструкцию реакционной смеси, причем ожижение отходов осуществляют в среде алкилбензола при 140-150°C и нормальном атмосферном давлении с последующим смешением с катализатором - модифицированной кислотной обработкой глиной - при массовом соотношении отхода и катализатора 1-2:1, сушку проводят при комнатной температуре, а термokatалитическую деструкцию ведут в реакторе проточного типа в токе инертного газа при температуре 350-400°C и нормальном атмосферном давлении. Способ позволяет упростить технологию, снизить энергозатраты, использовать в качестве катализатора дешевые и доступные материалы.» [38]
RU 2326899	20.06.2008	Назарова Виолетта Владимировна (RU)	Назаров Вадим Александрович (RU)	Способ переработки вторичного сырья из полимерных материалов и устройства для его осуществления	«Изобретение относится к перерабатывающей промышленности и может быть использовано в технологическом процессе и при изготовлении оборудования для переработки вторичного сырья из полимерных материалов. Способ включает измельчение, грубую и тонкую очистку, сушку, гранулирование и агломерацию полимерного материала, причем в процессе переработки вторичного сырья скорость его транспортировки на всех стадиях поддерживают постоянной. Грубую очистку измельченного материала производят в сухом состоянии. После сушки очищенный материал выгружают в виде отдельных хлопьев измельченного материала, которые гранулируют в ламинарном потоке воздуха, разогретого до температуры плавления материала путем каплеобразования. Устройство для очистки вторичного сырья включает расположенные по ходу движения сырья камеру» [39]

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
					<p>«грубой очистки, заполненную водой смесительную камеру и камеру тонкой очистки. Смесительная камера содержит средство для наддува насыщенного кислородом воздуха. Устройство для сушки и агломерации сырья включает термокамеру, дозатор, агломерационную камеру и нагнетатель горячего воздуха. В агломерационной камере расположены коаксиально внешний и внутренний цилиндры, при этом внутренний цилиндр соединен с выпускным патрубком разгрузочного циклона и с нагнетателем горячего воздуха, а в свободной полости внешнего цилиндра установлены крыльчатка и распылитель воды. Приемная емкость с перфорированной цилиндрической поверхностью расположена на противоположном конце внешнего цилиндра и соединена с выгрузателем гранулированного агломерата. Способ переработки вторичного сырья и соответствующие устройства обеспечивают переработку широкого спектра полимеров в непрерывном режиме с получением агломерата без применения механического гранулятора, обладающего высокой степенью очистки.»</p>
RU 2283761 C2	20.09.2006	Закрытое акционерное общество НПФ "ЭКОТЕХ"	Иваненко Владимир Сергеевич (RU), Митропольский Павел Владимирович (RU), Шелепугин Дмитрий Николаевич (RU)	«Устройство для переработки органических отходов»	«Устройство для переработки органических отходов, содержащее парогенератор с печью и установленное перед входом в печь устройство для загрузки, отличающееся тем, что снабжено камерой загрузки, размещенной перед печью, камерой охлаждения, печью термолиза, конденсатором со средством отвода тепловой энергии, сепаратором для разделения конденсата на воду и жидкую фракцию и средством ректификации жидкой фракции, вход конденсатора соединен с верхней зоной печи термолиза, выход конденсатора по жидкой фазе соединен со входом сепаратора, а выход его по газообразной фазе соединен с парогенератором, к выходу сепаратора по воде подсоединена емкость, соединенная через фильтр со входом воды парогенератора и с распылителем воды камеры охлаждения, а к

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
					выходу сепаратора по жидкой фракции подсоединено средство ректификации жидкой фракции.»
US 5418256	23.05.1995	Министерство энергетики США	Джаван, Джагдиш С. (Мобил, Алабама) Лежандр, Ричард С. (Мобил, Алабама)	«Способ утилизации лома вулканизированной резины с использованием сверхкритических жидкостей»	«Изобретение относится к способу обработки вулканизированной резины, такой как утильные шины, в которой сополимер обрабатывают органическим растворителем в сверхкритических условиях, так что получается органический раствор нескольких побочных продуктов. Они могут быть условно фракционированы для извлечения полезных органических соединений. Способ по настоящему изобретению дает смесь органических соединений, основная масса которых имеет молекулярную массу <200 дальтон. Как таковой, этот материал идеально подходит: в качестве сырья для производства нефтепродуктов, в частности, транспортных топлив и бензина. Таким образом, настоящий процесс разложения и извлечения лома каучука с использованием сверхкритических жидкостей с пониженной плотностью более 1,0 превращает отходы в ценное нефтехимическое сырье. Соответственно, настоящий способ предлагает коммерчески привлекательную альтернативу существующим способам переработки резиновой крошки». [65]
US5061363A	09.10.2010	Министерство энергетики США	Мальвина ФаркасьюЧарлин М. Смит	«Способ совместной переработки отходов резины и углеродистых материалов»	«В процессе совместной переработки отработанного каучука и углеродистого материала с образованием полезного жидкого продукта каучук и углеродистый материал объединяют и нагревают до температуры деполимеризации каучука в присутствии источника водорода. Деполимеризованный каучук действует как разжижающий растворитель для углеродистого материала, в то время как полезный каталитический эффект достигается от сажи, выделяющейся при деполимеризации армированного каучука. Реакцию проводят в условиях сжижения при 380-600 ° С и давлении водорода 70-280 атмосфер. Полученную жидкость отделяют от остаточных твердых веществ»

Автор патента №2326899 «Способ переработки вторичного сырья из полимерных материалов и устройство для его существования» Назаров В. А., задачей которого являлось создание способа переработки вторичного сырья из полимерных материалов и устройства для осуществления одного из действий этого способа, которые обеспечивают переработку широкого спектра полимеров при автоматической отсортировке их по химическому составу и при повышенной степени очистки перерабатываемого сырья по сравнению с аналогичными известными техническими решениями [39].

Так же для проведения литературного обзора были использованы статья Кудян С. Г. из журнала «Твердые бытовые отходы», учебное пособие Клиникова А. С., Соколова М. В., Беляева П.С. «Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов», а так же ГОСТ Р 51695-2000 «Полиэтилентерефталат. Общие технические условия» и ГОСТ Р 54533-2011 «Руководящие принципы и методы утилизации полимерных отходов». Из которых можно почерпнуть информацию о выпуске продукции полимеров их переработки и требования к этим процессам и получаемым продуктам.

Информацию о грануляторах их работе, типах и полезности описаны в статье «Линии грануляции полимеров», а также патент № 85843 «Устройство для грануляции полимеров». Последние достижения зарубежных коллег описаны в журналах «Chinese Journal of Polymer Science», «Journal of Polymer Research».

Ученными Е.Н. Титовым, Л.В. Фурда, О.Е. Лебедевым Белгородского государственного национального исследовательского университета был изучен состав жидких продуктов термокatalитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия (от 1,6 до 12,9% масс.). В качестве образца вторичного полипропилена использовали стаканы одноразовые (ГОСТ Р 50962-96). Каталитические исследования по разложению полипропилена проводили в установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора и реагента. Массовое

соотношение полимер: катализатор в реакционной смеси составляло 3:1. Процесс осуществляли в атмосфере аргона при постепенном подъеме температуры в интервале 300 – 450°C. Результаты хроматографического анализа продуктов деструкции показали, что основными компонентами жидкой фракции для всех исследуемых катализаторов являются углеводороды состава C8 – C10. Максимальное количество целевых бензиноподобных углеводородов ($T_{\text{кип.}} < 200^\circ\text{C}$) получено на алюмосиликате с содержанием алюминия 12,9 % масс.

1.3 Выводы по главе 1

1. Рассмотрены физико-химические свойства полипропилена, описаны преимущества и недостатки с точки зрения дальнейшей переработки.

2. Представлены данные по долям мирового потребления полипропилена в зависимости от отраслей промышленности.

3. Проведен структурный анализ полимерных упаковочных материалов основных разновидности полимерных отходов.

4. В работе подробно описаны способы переработки вторичного полипропилена.

5. На основе литературного обзора сформированы основные подходы к процессам термической переработки отходов полипропилена, обозначены характеристики и условия, оказывающие существенное влияние на состав продуктов термодеструкции.

6. Проанализированы патенты в области способов переработки полипропилена, а также существующие для этого установки.

Глава 2 Предложение эффективного способа переработки полипропилена в компоненты моторных масел

2.1 Термокаталитическая деструкция полиолефинов и полистирола

«Использование катализаторов при деструкции полимерных материалов на основе ПО и ПС позволяет добиваться более высоких результатов по сравнению с термическим разложением. Применение катализаторов снижает температуру начала интенсивной деструкции материала, влияет на выход и химический состав продуктов деструкции, оказывает влияние на фракционный состав жидких продуктов» [18].

«В качестве катализаторов деструкции используют как гомогенные, так и гетерогенные системы. В качестве гомогенных катализаторов применяют в основном кислоты Льюиса (активированный хлорид алюминия, тетраалюминаты) и ионные жидкости. Такие процессы проводят под давлением с применением перемешивающего устройства» [21].

В работах Охцука Ю., Тамай Ю., Чамберса С. и Лапсена Дж. описываются методы использования апротонных кислотных катализаторов, таких как $AlCl_3$, и некоторых других гапогенидов металлов, которые позволяют существенно снизить температуру деструкции ПО.

Барамбойм Н.К., Пиняева А.Ф. проводили исследования механохимического превращения полиэтилена в присутствии кислот.

«Каталитическая деструкция ПЭ, ПП и ПС протекает в присутствии $AlCl_3$ уже при температурах 150-300°C с высоким выходом низкомолекулярных продуктов, %масс.: углеводородов» СГС5 10-20 (преимущественно C_3H_8 и изо- C_4H_{10}) (Барамбойм Н.К., Пиняева А.Ф.) [28].

«Применение ионных жидкостей (1-этил-3-метиллидозорин) совместно с хлоридом алюминия приводит к снижению температуры деструкции полимеров до 130-250°C, но при этом время полной деструкции увеличивается в 6-10 раз» (Адамс С.Дж., Седон К.Р.) [25].

«Высокая кислотность $AlCl_3$ катализирует не только процессы деструкции ПО, но и в значительной мере способствует протеканию реакций структурирования и хлорирования, что наряду с низкой селективностью процесса по выходу жидкой фракции снижает ценность $AlCl_3$ как катализатора деструкции. Применение низких температур, по сравнению с термической деструкцией, приводит к существенному увеличению времени контакта и как следствие к увеличению размеров реакционных узлов и уменьшению производительности процесса деструкции.» [7].

В работах Днепровского А.С. и Темниковой Т.И. приведены сведения о «побочных реакциях в электрофильных процессах могут заметно подавляться при снижении кислотности катализатора. Этот факт в совокупности с высокой активностью и селективностью катализатора показан при использовании комплексных соединений $AlCl_3$ и алкилхлорида алюминия с хлоридами щелочных металлов» (Сангалов Ю.А., Минскер К.С.) [25].

«Их активность в процессе деструкции изменяется в соответствии с порядком уменьшения ионной характеристики катиона в ряду $Li > Na > K$ » (Иванова С.Р., Понеделькина И.Ю.). Солевые комплексы типа $MAlCl_4$ и $M[RnAlHal_{4-n}]$ ($M - Li, Na, K$; $Hal - Cl, Br, I$; $R - CH_3, C_2H_5$) представляют собой стабильные формы кислотных катализаторов (Чамберс С., Лапсен Дж.) [25]. «Их активность в процессе деструкции изменяется в соответствии с порядком уменьшения ионной характеристики катиона в ряду $Li > Na > K$. Применение гомогенного катализа осложнено аппаратным оформлением процесса деструкции так, как требуется отделение (или нейтрализацию) гомогенного катализатора от реакционной массы. Таких проблем не возникает при использовании гетерогенного катализа.» [26].

В работе Нг С.Х. «приведены результаты исследований по изучению процесса деструкции ПО в присутствии мезопористого катализатора» [26] $Al-MCM-41$, $Al_2O_3-8\gamma$, H_28M-5 , в «реакторе периодического типа. Авторы показывают, что каталитическая система $Al-MCM-41$ проявляет

наиболее слабые каталитические свойства, при переработке ПП по сравнению» [26] с H28M-5, «из-за своих пониженных кислотных свойств. Данный эффект объясняется стерическими затруднениями, связанными с большими размерами макромолекул ПП, которая не способна войти в макромолекулы катализатора» [26] H2BM-5, и «поэтому подвергается деструкции на поверхности цеолита, где количество кислотных центров минимально» [26].

Применение основных катализаторов BaO, K₂O, CaO (работы Хоросе Т., Нишино С., Мориока Ю, Азума Т.) при деструкции ПС позволяет повысить селективность процесса по отношению к образованию мономера до 60-70%.

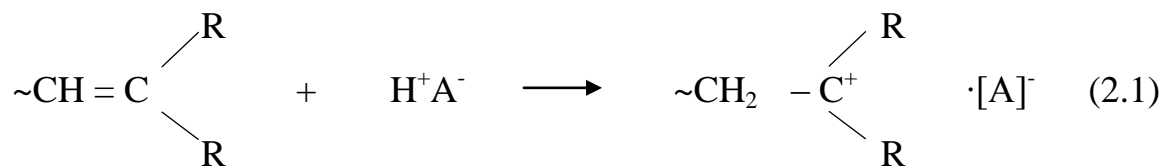
2.1.1 Механизм реакций каталитической деструкции полиолефинов

«Проблеме изучения механизма каталитической деструкции ПО посвящено небольшое количество работ. Это связано, очевидно, с трудностью идентификации активного центра в условиях реакции. По этой причине о механизме процесса обычно судят лишь по составу образующихся продуктов и их относительному распределению. Инициирование гетерогенно-каталитической реакции деструкции ПО на поверхности алюмосиликата, как предполагается» [37] в работах Занг З., Мориока Ю. «протекает за счет образования полимерных карбоний-ионов. Последующие реакции стабилизации активных центров за счет реакции распада макромолекулы и передачи цепи с гидридным переносом определяют образование в значительных количествах углеводородов C₃-C₄.

При использовании в качестве катализатора цеолита, процесс деструкции протекает по мнению авторов Уемичи Ю., Айме А. с участием активных центров как ионного, так и радикального типа, в связи с чем газообразные продукты обогащены C₁-C₂ углеводородами.

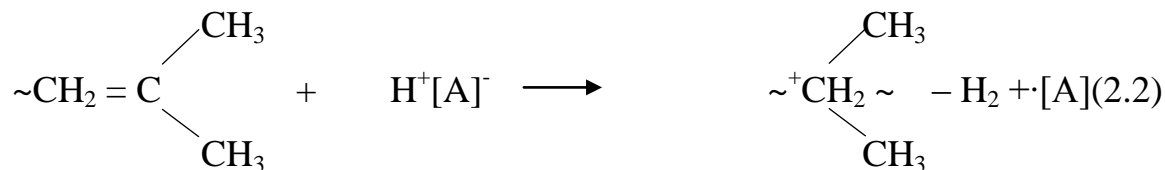
Процесс инициирования при термокаталитической деструкции включает следующие реакции:

а) иницирование по закону концевых групп

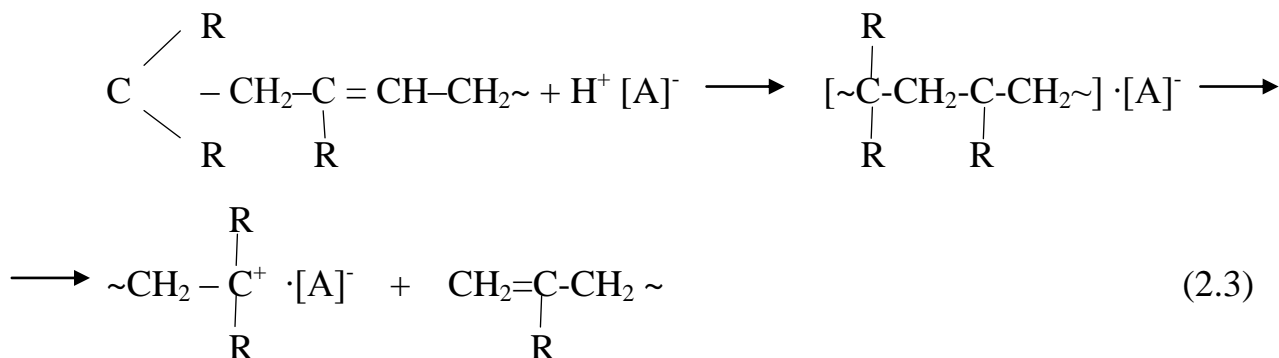


где R – CH₃ (ПИБ)

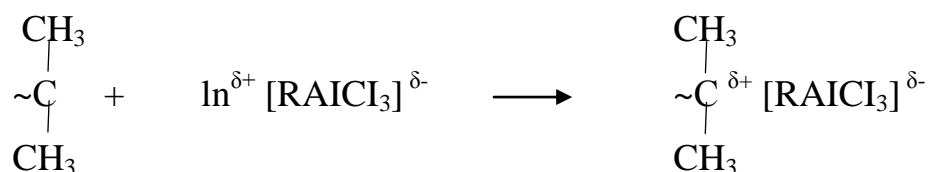
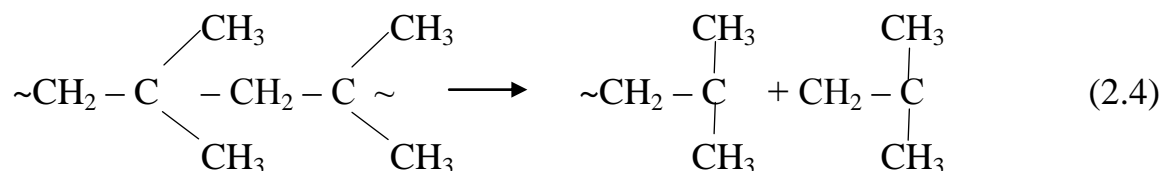
б) иницирование по закону случая



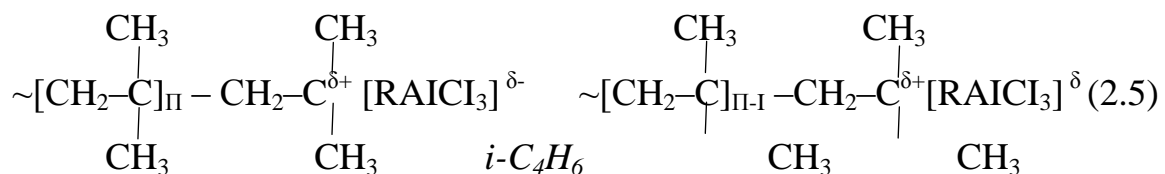
или (что более вероятно ПЭ)



«Предполагается, что за счет одноэлектронного окисления полимерного радикала, образующегося при термическом гомолитическом распаде С-С связей в основной цепи макромолекул катионной составляющей комплекса (M4⁺) формируется полимерный ион карбония, закон случая» [1].



«Для образованного по данной схеме полимерного карбокатиона при высоких температурах наиболее вероятным путем стабилизации является реакция элиминирования изобутилена (ф- распад)» [1]:

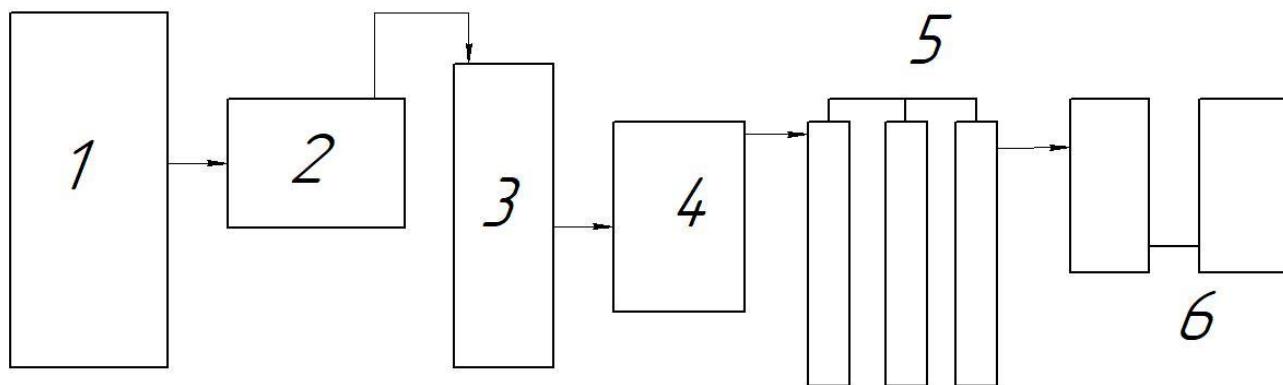


В «ряде случаев превалирующим является процесс инициирования либо по закону случая, либо по закону кошевых групп, но преимущественно процесс протекает одновременно (с разным вкладом) по законам случая и концевых групп. Повышение селективности катализаторов однозначно связано с увеличением доли реакции деполимеризации макромолекул (инициирование по закону концевых групп). Процессы, инициируемые электрофильными каталитическими системами, протекают, очевидно, с преимущественным участием карбоний-ионов, при этом активность и селективность катализаторов определяется в основном их кислотностью, а характер инициирования зависит от строения полимерной цепи ПО. Действующие технологии переработки отходов полиолефинов и полистирола методом термодеструкции. На данный момент широкое применение нашли как периодические, так и непрерывные способы переработки. В литературных источниках представлен ряд предложений по термической переработке полимерных отходов с целью получения из них» [24] жидкого топлива. Некоторые из предложений реализованы и эксплуатируются, другие представлены опытными образцами, некоторые пока остаются на уровне предложений. Ниже приведено краткое описание и характеристики ряда подобных установок периодического и непрерывного действия.

а) Установка американской компании Changing World Technologies.

Основное назначение установки (рисунок 3) – «это термическая переработка продуктов пищевой промышленности (гидролиз жиров с последующим гидроксигированием и крекингом). В качестве сырья также применяются отходы полимеров. Принцип работы заключается в

термической деструкции полимерного материала в водной среде при высоком давлении. В качестве носителя перерабатываемого материала используют воду. Кроме того, воду используют как для повышения эффективности процесса нагрева так и для участия ее в проходящих химических реакциях» [56].



1- «дробилка-суспензиатор для получения водной суспензии из смеси органических и неорганических отходов; 2- химический реактор первой ступени для нагрева суспензии под давлением и начала процесса термической деполимеризации; 3- расширительная камера для вскипания (кавитации) суспензии при низком давлении и разделении ее на летучие и нелетучие вещества; 4-реактор второй ступени для разделения летучих фракций на жидкие и газообразные компоненты, окончание термической деполимеризации; 5-дистиляционные баки для тяжелых топливных фракций и отделения воды; 6- баки-накопители легких и газовых горючих фракций» [28]

Рисунок 3 – Упрощенное изображение стационарной установки термической деполимеризации

«Сырьевой материал (отходы) предварительно измельчают и смешивают с водой для получения суспензии (технологического материала). Затем материал подается в химический реактор первой ступени (низкая температура - высокое давление), где подвергается воздействию при температуре 250°C и давлении до 4 МПа в течение 15 мин. После этого суспензия поступает в расширительный бак, где давление резко сбрасывается, что приводит к мгновенному вскипанию большей части воды. В результате образуется смесь органических и твердых неорганических (минеральных) веществ, которые выводятся из процесса. Органические вещества подаются на вторую ступень реактора (высокая температура -

низкое давление), где они нагреваются до 500°C, и подвергаются термодеструкции. Дальнейшие процессы разделения позволяют извлечь фракции методом фракционирования. Значительно проще и дешевле получать одну полноценную фракцию (чаще дизельное топливо, которое может использоваться в качестве топливной смеси), нейтральные химические продукты и автономное топливо (горючий газ), которое может использоваться для собственных нужд установки или же поступать в газовую сеть для коммерческой реализации. Попутно полученный углерод используют в качестве топлива и получения активированного угля» [11].

«При переработке полимерных отходов в качестве исходного сырья достигнута энергетическая эффективность технологического процесса ~85%. Учитывая гибкость» ТО-технологии, возможен переход на другие виды (кроме воды) технологических носителей, что и было сделано в германской версии ТО-установок. «Следует отметить, что в процессе термодеструкции образуются ненасыщенные углеводороды, содержание которых ограничено в дизельном топливе. Данная технология не предусматривает использование дополнительных стадий доведения товарного состояния полученных продуктов термодеструкции» [23].

б) Установки серии КСД

«Один из вариантов установки построен в г. Фрейберге под Дрезденом фирмой «Шелл» совместно с химическим концерном «Хорен». Производительность установки ~ 15000 т/год дизельного топлива. Принципиальная схема установки приведена» [11] на рисунке 4.

«В отличие от используемой в США технологии на водном носителе, в Германии используется принцип каталитического воздействия на полимерный материал в среде растворителя - отработанное машинное масло. В качестве катализатора используется материал на основе природных минералов. Применение катализатора позволяет снизить температуру деструкции до 360-380°C. В данной технологии носитель - отработанное

машинное масло, которое участвует в процессе деструкции с получением низкомолекулярных веществ, близких по составу моторному топливу.

Для безотказной работы необходимо соблюдать нормированное размельчение сырья, нормирование его влажности и загрязненности, извлечение из сырья керамических компонентов (стекло, камни и др.).

Замкнутый технологический процесс КСД-установки состоит из узла смешения сырья с катализатором и реактором, работающим при относительно низких температурах 350-380°C и практически без повышения давления, что снижает затраты энергии.

Получение углеводородов из сырья осуществляется со степенью извлечения до -80%. Коммерческий продукт переработки - высококачественное дизельное топливо.

В КСД-установках перерабатывается широкий круг отходов, в том числе: дерево и его производные (бумага, картон стружка, опилки), растения, такие как рапс и его производные, биоотходы (включая медицинские), пластмассы всех видов, РТИ, отработанные масла всех видов, смолы, битум и т.д.

В результате работы КСД-установок образуются, как сообщается, нейтральные керамико-глиняные отходы (нерастворимые, нетоксичные, безвредные), а металлы, попавшие в химический процесс, галогенируются в соли и выводятся из процесса.

По сравнению с пиролизом, в КСД-установке образование диоксинов, фуранов, хлора и его соединений и кислот исключено в принципе. Прионы (инфекционный агент) при переработке биоотходов находятся в масляном носителе и при температуре 300°C полностью расщепляются» [63].

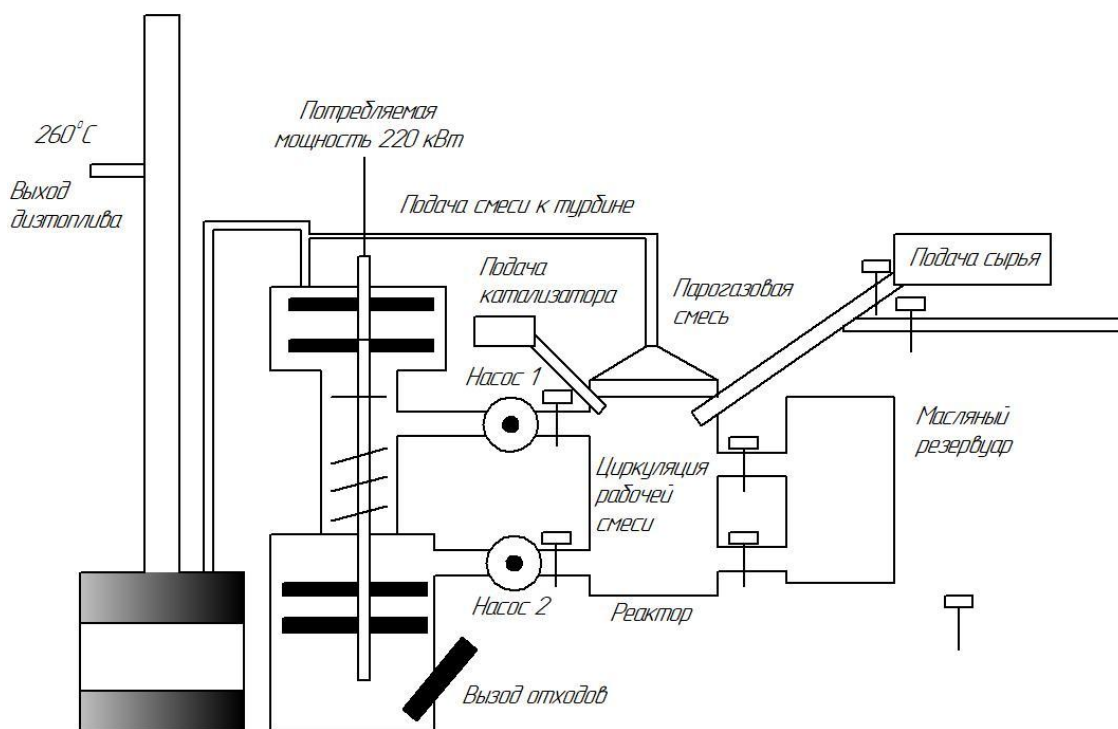


Рисунок 4 – Схема установки КСД для каталитической переработки отходов

Для рассмотренных выше предложений непрерывно действующих установок характерно использование измельчения полимерного сырья, для подготовки которого установки должны быть снабжены специальным оборудованием: дробилки, бункеры, дозаторы, смесители и др.

2.2 Разработка высокоэффективных технологий утилизации полимерных отходов с получением углеводородных топливных фракций в качестве целевых продуктов

Ранее было представлено описание процесса термокаталитического превращения отходов полиэтилена в нефтеподобный набор углеводородов [1]. В работе исследуется возможность получения моторных топлив методом термокаталитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия (от 1,6 до 12,9 % масс.).

«Сегодня мировая цивилизация столкнулась с важной проблемой загрязнения окружающей среды продуктами нефтехимии и отходами товаров народного потребления, полученными на их основе. К таким отходам

относятся отходы пластмасс и изделий из них, резинотехнические изделия, минеральные и синтетические смазочные материалы. Для снижения заражения окружающей среды синтетическими органическими материалами активно разрабатываются три основных направления их утилизации: сжигание или пиролиз; рециклизация (т.е. повторное использование) и переработка в ценные товарные и промежуточные продукты нефтехимии и топлива» [35].

«Процессы деструкции высокомолекулярных соединений являются достаточно хорошо изученными процессами и широко используются в настоящее время, в частности, при вторичной переработке нефти и нефтепродуктов. Однако, несмотря на это, до настоящего момента в мире так и не было предложено эффективного и экологически приемлемого процесса переработки таких высокомолекулярных соединений как отходы пластических масс. Это в первую очередь объясняется тем, что большинство отходов содержат в своем составе значительное количество веществ и компонентов – неорганических и металлических наполнителей, сшивающих агентов, пластификаторов, стабилизаторов и т.п., которые существенно затрудняют проведение непосредственно самого химического процесса деструкции, а также существенно усложняют технологию в целом. Кроме того, большинство технологий ориентировано на использование достаточно дорогих каталитических систем, и, в то же время, практически не рассматривают (не освещают) процессы их регенерации и их повторного использования. Также, большинство технологий практически не рассматривают такие аспекты технологии как качество получаемых продуктов.» [42]

В работах Корнеева И.С. был экспериментально представлен процесс термокаталитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия: в качестве образца вторичного полипропилена использовали стаканы одноразовые (ГОСТ Р 50962-96). Каталитические исследования по разложению

полипропилена проводили в установке с использованием реактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора и реагента. Массовое соотношение полимер: катализатор в реакционной смеси составляло 3:1. Процесс осуществляли в атмосфере аргона при постепенном подъеме температуры в интервале 300 – 450°C. Результаты хроматографического анализа продуктов деструкции показали, что основными компонентами жидкой фракции для всех исследуемых катализаторов являются углеводороды со става $C_8 - C_{10}$.

Таким образом, главным преимуществом разработанной технологии по сравнению с известными отечественными и зарубежными технологиями является:

- возможность реализации процесса разложения отходов полимерных материалов непрерывным способом;
- умеренные температуры и атмосферное давление;
- использование дешевого, доступного и легко регенерируемого катализатора, являющегося отходом производства;
- высокий выход жидких углеводородов.

«К недостаткам следует отнести достаточно высокое содержание соединений серы в жидких продуктах реакции, снижающие эксплуатационные и экологические характеристики конечного продукта. Однако эта проблема может быть устранена методом гидроочистки или, как это делают в случае с «биодизелем» и биоэтанолом, разбавлением нефтяными топливами.» [18]

Разработка высокоэффективных технологий утилизации полимерных отходов с получением углеводородных топливных фракций в качестве целевых продуктов. В работе Е.Н. Титов, Л.В. Фурда, О.Е. Лебедева исследуется возможность получения моторных топлив методом термokatалитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия (от 1,6 до 12,9 % масс.).

В таблице 8 представлены данные о качестве бензина, полученного по данному способу, реализуемому на данном устройстве.

Таблица 8 – Данные о качестве бензина

Наименование показателя	Метод испытания	Норма	Результат
«Октановое число	ГОСТ 0226	–	86,8
Температура конца кипения, не выше °С	ГОСТ 2177	215,0	179,0
Остаток в колбе, % не более	ГОСТ 2177	2,0	1,0
Концентрация серы, % не более	ГОСТ 19121	0,05	0,045
Объемная доля бензола, % не более	ГОСТ 29040	5,0	2,76
Испытание на медной пластине	ГОСТ 6321	класс 1	выдерживает
Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756	45,0-70,0	42,6
Концентрация свинца, г/дм ³ , не более	ГОСТ P51942	отсутствует	отсутствует
Плотность при 15°С, кг/дм ³	ГОСТ P51069	725,0-780,0	726,4»

Как видно из приведенных в таблице 8 данных, свойства бензина, полученного по данному способу, реализуемому на данном устройстве, соответствуют стандартам.

В таблице 9 приведены данные о качестве дизельного топлива, полученного по данному способу, реализуемому на данном устройстве

Таблица 9 – Данные о качестве дизельного топлива

Наименование показателя	Метод испытания	Норма	Результат
1	2	3	4
«Фракционный состав: 50% перегоняется при температуре	ГОСТ 2177	не выше 280	238
95% перегоняется при температуре	ГОСТ 2177	не выше 360	330
Массовая доля серы, %	ГОСТ 19121	не более 0,05	0,024
Плотность при 20 с, кг/ м ³	ГОСТ 3900	не более 860	785,6
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ГОСТ 6356	не ниже 40	48
Концентрация фактических смол, мг/100см ³	ГОСТ 1567	не более 40	20,0
Зольность, %	ГОСТ 1461	не более 0,01	отсутствие
Температура застывания, °С	ГОСТ20287	не выше -10	-34
Температура помутнения, °С	ГОСТ 5066	не выше -5	-23
Испытание на медной пластине	ГОСТ 6321	выдерживает	выдерживает
Предельная температура фильтруемости, °С	ГОСТ 22254	не выше -5	-22»

Как видно из приведенных в таблице 6 данных, свойства дизельного топлива, полученного по данному способу, реализуемому на данном устройстве, соответствуют стандартам.

Работа установки в периодическом (последовательном) режиме не менее чем с двумя реакторами термической деструкции, которые включаются в работу последовательно, позволяет обеспечить непрерывную работу узла фракционирования. Это дает возможность стабилизировать температуру газопроводов, трубопроводов и оборудования узла фракционирования в течение всего периода фракционирования.

По сравнению с известными техническими решениями, в которых узел фракционирования работает прерывисто (периодически), это приводит к экономии тепла и энергии, которые тратятся при повторных пусках и остановках установки, а также улучшается качество готовых продуктов на выходе.

Выполнение топки мобильной (съёмной) позволяет отключать ее от реактора термической деструкции по завершению процесса термической деструкции и, не давая ей остыть, подключать к следующему реактору термической деструкции. При этом получают экономию топлива на повторный разогрев топки, как если бы она остывала вместе с реактором. За счет этого футеровка топки не подвергается большим перепадам температур, что обычно происходит при остывании, а также повышается срок эксплуатации футеровки.

После отсоединения топки от реактора последний переводится в режим охлаждения и может охлаждаться воздухом, подаваемым от газодувки горелки. За счет того, что реактор термической деструкции охлаждается без топки, которая имеет большую массу футеровки, время процесса охлаждения до температуры 50°C, при которой можно открывать люк и выгружать кокс, уменьшается в 2-2,5 раза.

2.3 Выбор технологического способа переработки полимеров

«Полимерные отходы – это ценное сырье, которое можно регенерировать и повторно использовать для получения полимерных материалов или как сырье для получения мономеров, олигомеров, смазочных масел, строительных материалов, и как топливо. Материальные и энергетические ценности, заключенные в отходах, относительно небольшие затраты на регенерацию определяют получение существенного экономического эффекта, усиливающегося благодаря экономии первичного сырья. Поэтому, в последнее время, большой интерес представляет собой вторичная переработка с получением материалов, продуктов, изделий, пригодных к дальнейшему использованию» [25].

Переработка «отходов должна начинаться с определения степени изменения их свойств и выбора наиболее эффективной технологии их использования. Высокое качество готовых изделий и стабильность технологического процесса могут быть обеспечены лишь при равномерном дозировании измельченных или гранулированных отходов и хорошем смешении их с исходным сырьем.

В процессе вторичного использования пластмасс необходимо предотвратить или уменьшить ухудшение их физико-механических и реологических свойств вследствие старения, вызываемого напряжением сдвига и нагреванием – термомеханическим воздействием, которому подвергаются полимеры при размоле, расплавлении и формовании. С этой целью в композиции на основе вторичных полимерных материалов вводят дополнительные стабилизаторы, которые позволяют без изменения технологических свойств полимеров сохранить их эксплуатационные характеристики» [42].

Технологический процесс переработки вторичного полимерного сырья проходит по стандартной схеме: измельчение, отмывка, сушка, грануляция.

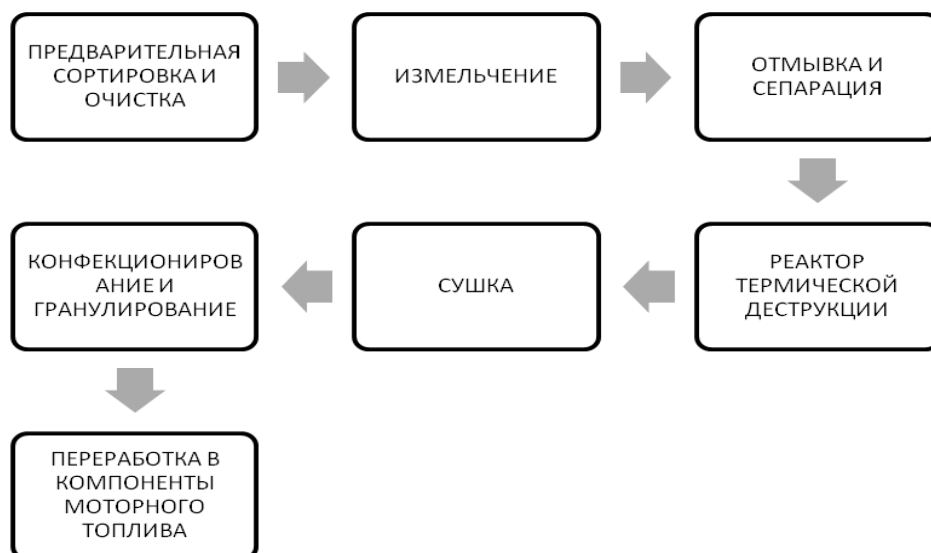


Рисунок 5– Схема технологического процесса переработки вторичного полимерного сырья

2.4 Поиск технических и технологических решений переработки полипропилена в компоненты моторных масел

Техническое решение поясняется на рисунках 6 – 14, где: на рисунке 6 представлена периодическая схема (периодический режим) работы устройства, на базе которого реализуется способ термической деструкции;

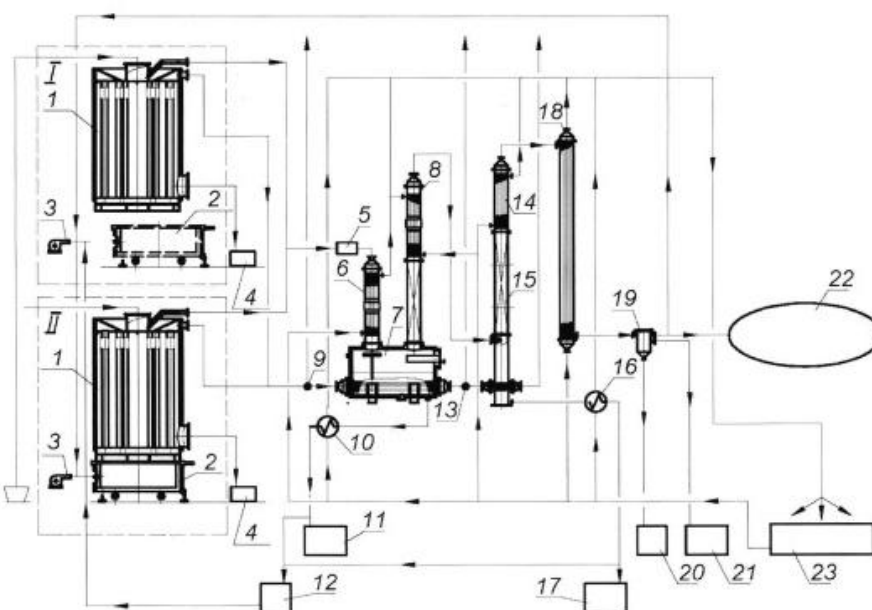


Рисунок 6 – Периодическая схема (периодический режим) работы устройства, на базе которого реализуется способ термической деструкции

На рисунке 7 представлена непрерывная схема (непрерывный режим) работы устройства, на базе которого реализуется способ термической деструкции.

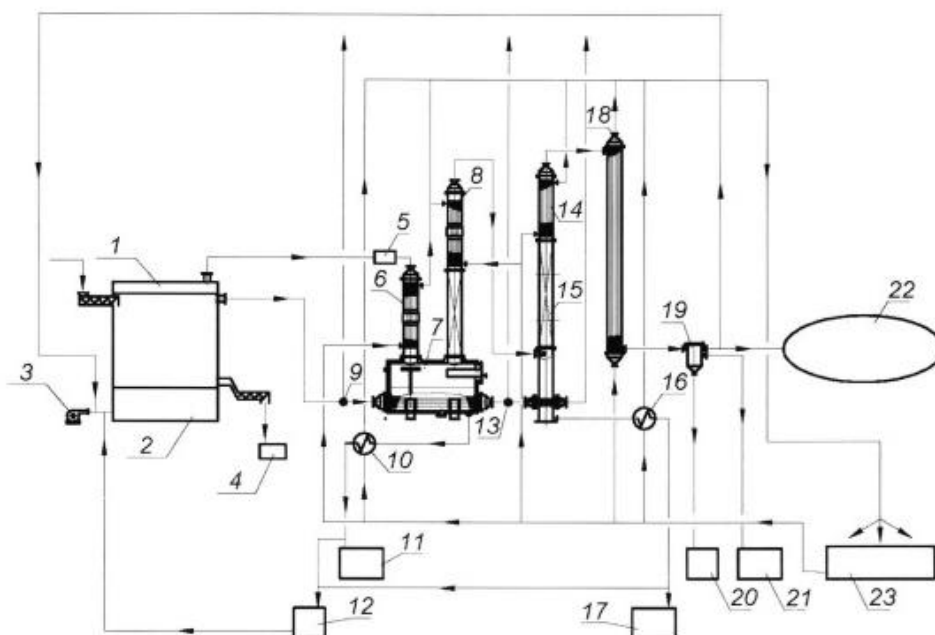


Рисунок 7 – Непрерывная схема (непрерывный режим) работы устройства, на базе которого реализуется способ термической деструкции

На рисунке 8 представлены спиральные полоски левого направления вращения.

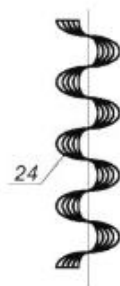


Рисунок 8 – Спиральные полоски левого направления вращения

На рисунке 9 представлены спиральные полоски правого направления вращения.

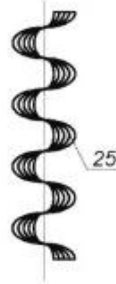


Рисунок 9 – Спиральные полоски правого направления вращения

На рисунке 10 представлена кассета со спиральными полосками, которая помещается в трубки теплообменников.

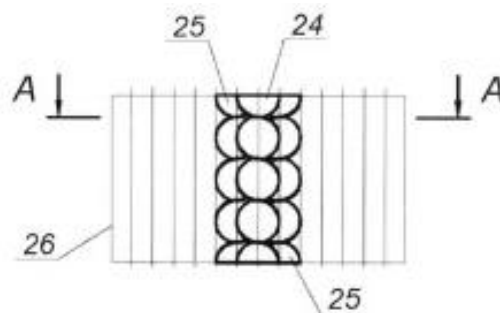


Рисунок 10 – Кассета со спиральными полосками, которая помещается в трубки теплообменников

На рисунке 11 представлен разрез А-А на рисунке 10.

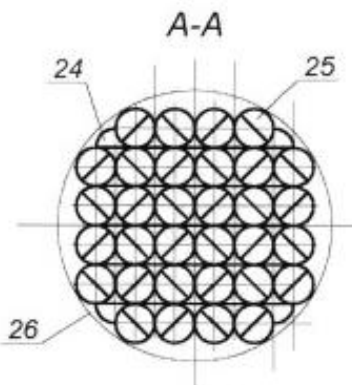


Рисунок 11 – Разрез кассеты со спиральными полосками, которая помещается в трубки теплообменников

На рисунке 12 представлен пучок спиральных полосок, который помещается в трубки теплообменников.

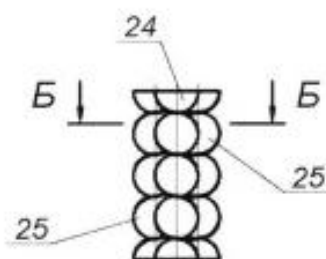


Рисунок 13 – Пучок спиральных полосок, который помещается в трубки теплообменников

на рисунке 14 представлен разрез Б-Б на рисунке 13.

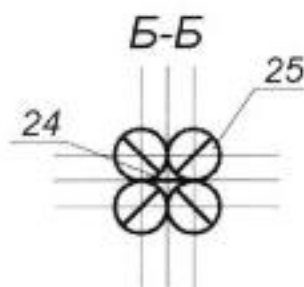


Рисунок 14 – Разрез пучка спиральных полосок, который помещается в трубки теплообменников

На рисунке 6 – 14 приняты следующие обозначения:

I - блок функционирования реактора в режиме охлаждения; II - блок функционирования реактора в режиме нагрева; (границы блоков I и II обозначены пунктирными линиями); 1 - реактор термической деструкции; 2 - топка; 3 - горелка; 4 - сборник кокса; 5 - колонка катализатора; 6 - теплообменник для снижения температуры парогазовой смеси; 7 - куб-сборник с кипятильником; 8 - депарафинизатор; 9, 13 - шиберы; 10 - теплообменник для охлаждения печного топлива; 11 - сборник печного топлива; 12 - емкость топлива для горелки; 14 - дефлегматор ректификационной колонны; 15 - ректификационная колонна; 16 - теплообменник для охлаждения дизельного топлива; 17 - сборник дизельного топлива; 18 - теплообменник для охлаждения газа и конденсации паров бензина и воды; 19 - газоводоотделитель; 20 - сборник воды; 21 - сборник бензина; 22 - сборник газа (газгольдер); 23 - емкость оборотной воды; 24 - титановая спиральная полоска левого направления вращения; 25 - титановая

спиральная полоска правого направления вращения; 26 - кассета с титановыми спиральными полосками.

Реализация периодического режима (рисунок 6).

При периодическом режиме устройства задействовано два блока: I - блок функционирования реактора термической деструкции в режиме охлаждения, и II - блок функционирования реактора термической деструкции в режиме нагрева.

Полигонный ПЭ и ПП, заранее измельченный и очищенный методом флотации от примесей полихлорвинила, полиэтилентерефталата, целлюлозы, тряпок, резины и прочих отходов, загружают через верхний люк (на рисунке 1 - рисунок 8 не обозначен) в один из реакторов термической деструкции 1 (рисунок 6). Внизу каждого реактора термической деструкции 1 расположена мобильная (съёмная) топка 2 с топливной горелкой 3, которая может работать как на жидком, так и на газообразном топливе собственного производства.

Далее нагревают содержимое реактора термической деструкции 1 блока I (отходы пластмасс в виде ПЭ и ПП) со скоростью 1,5-4°C/минуту. Топливные газы с температурой 600-900°C проходят через жаровые трубы (на рисунке 6 - 14 не обозначены) реактора термической деструкции 1 и поступают в кипятильник куба 7, а затем в кипятильник (на рисунке 6 - 14 не обозначен), расположенный в кубе ректификационной колонны 15.

При достижении температуры в кубе ректификационной колонны 15 значений 160-220°C прекращают подачу топливных газов из реактора термической деструкции 1 блока I путем закрытия шиберов 13. При достижении температуры в кубе 7 в диапазоне 300-360°C прекращают подачу топливных газов путем закрытия шиберов 9.

В реакторе термической деструкции 1 при температуре 260-300°C начинается процесс деструкции пластмасс. Продукты деструкции пластмасс в виде парогазовой смеси углеводородов из реактора термической деструкции 1 пропускают в колонку катализатора 5, которая представляет

собой трубчатый аппарат с фланцами, загруженный катализатором - титановыми спиральями в кассете, а затем в теплообменник 6.

При достижении температуры паров значений 300-360°C в теплообменник 6 подается обратная вода для охлаждения парогазовой смеси углеводородов. Изменяя расход воды в теплообменнике 6, поддерживают температуру в кубе 7 в диапазоне 300-360°C.

Парогазовая смесь углеводородов поступает в куб 7, где из нее в жидкую фазу переходят высококипящие углеводороды. Затем парогазовая смесь поступает в депарафинизатор 8, который представляет собой колонный аппарат, нижняя часть которого загружена массообменной насадкой, а в верхней части установлен кожухотрубный теплообменник, выполняющий роль дефлегматора.

В межтрубное пространство теплообменника (на рисунке 6 – 14 не обозначена) подается обратная вода, а в трубках теплообменника проходит конденсация углеводородов (парафинов). Сконденсированные парафины возвращаются назад в куб 7. Изменяя подачу воды в дефлегматор, поддерживают температуру паров на выходе из депарафинизатора 8 в диапазоне 180-300°C.

Затем пары углеводородов поступают в ректификационную колонну 15, где разделяются на бензиновую и дизельную фракции. Дизельная фракция снизу колонны 15 через теплообменник 16, охлаждаемый обратной водой, поступает в сборник дизельного топлива 17. Бензиновая фракция в виде пара и углеводородный газ сверху ректификационной колонны 15 поступают в теплообменник 18 для охлаждения газа и конденсации паров бензина и воды.

Качество дизельного топлива (температура вспышки, фракционный состав) регулируют температурой нижней части ректификационной колонны 15, которая составляет 160-220°C.

Качество бензиновой фракции (плотность, фракционный состав и конец кипения) регулируют температурой на выходе из ректификационной

колоны 15. Температуру верха ректификационной колоны в диапазоне 35-100°C поддерживают подачей воды в дефлегматор 14 ректификационной колонны 15. Дефлегматор 14 представляет собой кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого подается обратная вода, а в трубном пространстве дефлегматора 14 происходит конденсация высококипящих углеводородов.

В теплообменнике 18, который охлаждается обратной водой, конденсируются пары бензиновой фракции и вода. В газоводоотделителе 19 происходит отделение воды и углеводородного газа от бензина. Углеводородный газ, который не конденсируется, направляют на горелку 3 для нагрева реактора термической деструкции 1, а избыточный углеводородный газ собирают в сборнике газа (газгольдере) 22.

Вода и бензин поступают в соответствующие сборники 20 и 21. Тяжелую фракцию (печное топливо) накапливают в кубе 7 и в конце процесса термической деструкции, когда прекращается образование углеводородного газа, выводят через теплообменник 10, который охлаждается водой, в сборник печного топлива 11.

Процесс деструкции пластмасс заканчивают при температуре 450-480°C. Отключают подачу топлива на горелку и переводят реактор 1 на режим охлаждения.

На рисунке 1 показано, что реактор термической деструкции 1 блока I переведен в режим охлаждения. Мобильная (съемная) топка 2 блока I отсоединена от реактора путем опускания на колеса (на рисунке 6 – 14 не обозначены) и отводом ее в сторону для отдельного охлаждения реактора термической деструкции 1 блока I. Затем мобильная (съемная) топка 2 (еще горячая) блока I подсоединяется к холодному (ненагретому) реактору термической деструкции 1 блока II.

Твердый коксовый остаток, который остался на дне реактора термической деструкции 1 блока I, после охлаждения реактора выгружают

через нижний люк реактора термической деструкции 1 блока I в сборник кокса 4.

Пока в реакторе термической деструкции 1 блока I протекает процесс термической деструкции, реактор термической деструкции 1 блока II загружают отходами пластмасс и готовят его к запуску. Как только отключают подачу топлива на горелку 3 блока I реактора термической деструкции 1 блока I, сразу же включают горелку 3 блока II реактора термической деструкции 1 блока II после присоединения мобильной горячей топки 2 блока I, и начинают процесс деструкции в реакторе термической деструкции 1 блока II. При этом поддерживают температуру в кубе 7 и кубе ректификационной колонны 15 на том же уровне, что и в предыдущем цикле.

После проведения процесса термической деструкции в реакторе термической деструкции 1 блока II его переводят в режим охлаждения, а реактор термической деструкции 1 блока I загружают отходами пластмасс и проводят новый цикл: «термическая деструкция - охлаждение - выгрузка сухого остатка - загрузка отходов пластмасс».

Реализация непрерывного режима (рисунок 7).

Полигонный ПЭ и ПП, заранее измельченный (или гранулированный), очищенный методом флотации от примесей полихлорвинила, полиэтилентерефталата, целлюлозы, тряпок, резины и прочего, загружают непрерывно шнековым питателем (на рисунке 6 – 14 не обозначен) в реактор термической деструкции 1, оборудованный топкой 2 и топливной горелкой 3, которая может работать как на жидком, так и на газообразном топливе собственного производства.

Включают топливную горелку 3 и выводят установку в рабочий температурный режим. Для ускорения выхода установки на заданный режим топливные газы, образующиеся при сгорании топлива, направляют в кипятильник куба 7 и ректификационной колонны 15.

Рабочие температуры в устройстве поддерживают в следующих диапазонах: в реакторе термической деструкции 1 - в диапазоне 450-480°C

(регулируется за счет изменения подачи топлива); в кубе 7 - в диапазоне 300-360°C (регулируется за счет изменения подачи воды в теплообменник 6); температура выхода парогазовой смеси из депарафинизатора 8 - в диапазоне 180-300°C (регулируется подачей воды в дефлегматор депарафинизатора 8); в кубе ректификационной колонны 15 - в диапазоне 160-220°C (регулируется изменением температуры парогазовой смеси после депарафинизатора и верхней части ректификационной колонны 15); температура выхода парогазовой смеси из ректификационной колонны 15 - в диапазоне 35-100°C (регулируется подачей воды в дефлегматор 14).

При достижении рабочих температур в кубе 7 и в кубе ректификационной колонны 15 отключают подачу в кипятильник (на рисунке 6 – 14 не обозначен) топливных газов путем закрытия шиберов 9 и 13. При непрерывном режиме работы отбор кокса из реактора 1 производят непрерывно с помощью шнека. Слив печного топлива из куба 7 производят непрерывно. При этом поддерживают регламентный уровень жидкости в кубе 7 с помощью регулятора уровня.

Все остальные операции работы устройства при непрерывном режиме аналогичны работе устройства при периодическом режиме. Установка оснащена замкнутым контуром оборотной воды и емкостью для воды 23.

В качестве топлива для горелок 3 используется печное топливо и дизельная фракция, которые подаются в емкость для топлива 12, а также углеводородный газ. Газ из газгольдера 22 может использоваться в других энергетических установках.

В процессе термической деструкции по данному способу применяют катализатор в виде титановых спиралей, полученных скручиванием полосок титана шириной 5-20 мм и толщиной 0,5-1,5 мм. При этом диаметр спирали составляет 10-30 мм, длина составляет 0,1-1 м, а шаг спирали составляет 10-40 мм. Поверхность титановых спиралей предварительно обработана 1-2% плавиковой кислотой.

Титановые спирали загружаются в колонку катализатора 5, теплообменник 6, куб-сборник 7, депарафинизатор 8, ректификационную колонну 15.

Перед загрузкой в колонный аппарат титановые спирали собирают в кассеты 26 (рисунок 10 – 14). Диаметр кассеты 26 равен внутреннему диаметру аппарата. Как видно из рисунка 5 - 8, в кассету спирали уложены параллельно друг другу и параллельно боковой образующей кассеты. Т.е. если кассета стоит вертикально, то и спирали располагаются вертикально, если кассета располагается горизонтально, то и спирали будут располагаться горизонтально.

В колонных аппаратах расположение спиралей преимущественно вертикальное. В колонке катализатора 5 кассета 26 расположена горизонтально. При этом для винтовой насадки все равно как ее укладывать - горизонтально или вертикально. Причем при малых значениях диаметров аппаратов (до 1000 мм) удобнее загружать насадку в «стоячем положении», т.е. имеет место вертикальное расположение кассеты.

Как катализатор используют гетерогенный катализатор в виде полосок из титана, скрученных в спирали, причем каждую спираль предварительно скручивают в одну или в разные стороны, получая во втором случае спирали левого и правого вращения, причем используют полоски, либо закрученные все спиралями в одну или в разные стороны каждая.

Спирали укладывают скрученными в одну сторону каждая, либо с чередованием рядов с правым и левым направлением вращения каждая. Парогазовый поток, проходя через такой слой спиралей, разделяется на множество струй. Эти струи во втором случае закручиваются либо в одну, либо в разные стороны при контакте со спиралями, пересекаются друг с другом, перемешиваются и постоянно меняют направление вращения, что интенсифицирует процесс тепломассообмена. При этом используют как регулярное, так и нерегулярное размещение (пучков) спиралей в сечении

аппарата либо устройства (в колонных аппаратах, кассете, трубках теплообменников).

Также сочетанием спиралей с чередованием однонаправленности и разнонаправленности можно регулировать направление движения, скорость, концентрацию парогазового потока, а также скорость протекания процесса тепломассообмена в колонке катализатора.

Было установлено, что наиболее эффективно вышеуказанный процесс происходит при заявленных конструктивных параметрах, материале и средствах обработки поверхности катализатора. В трубки теплообменников загружают пучки до 3-х-4-х спиралей разного направления вращения (рисунок 10 – 14).

Было установлено, что наиболее эффективно вышеуказанный процесс осуществляется при заявленных конструктивных параметрах, материале и режимах обработки поверхности гетерогенного катализатора. Предварительный нагрев куба-сборника 7 и куба ректификационной колонны 15 топливными газами, а также использование двух и более реакторов со съемными (мобильными) топками позволяет ускорить процесс и обеспечить непрерывность процесса фракционирования углеводородов. В то же время проведение фракционирования (выделения) углеводородов в четыре стадии повышают четкость разделения и, соответственно, качество конечных продуктов, которые соответствуют действующим стандартам.

Используют непрерывный режим переработки отходов пластмасс. Для термической деструкции применяют катализатор в виде титановых спиралей, полученных скручиванием полосок титана шириной 10 мм и толщиной 1 мм. При этом диаметр спирали составляет 10 мм, длина составляет 0,5 м, а шаг спирали составляет 20 мм. Поверхность титановых спиралей предварительно обработана 1% плавиковой кислотой.

Титановые спирали загружаются в колонку катализатора 5, теплообменник 6, куб-сборник 7, депарафинизатор 8, ректификационную колонну 15. Перед загрузкой в колонный аппарат титановые спирали также

собирают в кассеты 26. Диаметр кассеты равен диаметру аппарата. В колонне кассеты устанавливаются вертикально друг на друга на всю высоту насадочной части колонны. В трубки теплообменников загружают пучки из 4-х спиралей разного направления вращения (рисунок 10 – 14).

Объем куба-сборника определяют по зависимости:

$$V_{\text{н}}=2 \cdot Q_{\text{н}}, \quad (2.6),$$

где $Q_{\text{н}}$ - производительность установки по печному топливу за один час, $\text{м}^3/\text{ч}$; $V_{\text{н}}$ - объем куба-сборника, м^3 .

Вычисленные значения оказались равными: $Q_{\text{н}}$ - производительность установки по печному топливу за один час $Q_{\text{н}}=0,125 \text{ м}^3/\text{ч}$, тогда $V_{\text{н}}=2 \cdot Q_{\text{н}}=0,25 \text{ м}^3$.

Включают шнековый питатель и начинают подачу заранее подготовленного полигонного ПЭ и ПП в реактор термической деструкции 1. Включают топливную горелку 3, используя в качестве топлива печное или дизельное топливо собственного производства. Топливные газы от горелки с температурой 700°C направляют в кипятильник куба 7 и ректификационной колонны 15. Подают воду в теплообменник 18.

Далее нагревают содержимое реактора термической деструкции 1 (отходы пластмасс в виде ПЭ и ПП) со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{минуту}$. При достижении температуры в кубе ректификационной колонны 15 значений 180°C прекращают подачу топливных газов из реактора термической деструкции 1 путем закрытия шиберов 13.

При достижении температуры в кубе 7 значений 340°C прекращают подачу топливных газов в кипятильник куба путем закрытия шиберов 9. При достижении температуры паров значений 340°C в теплообменник 6 подается обратная вода для охлаждения парогазовой смеси углеводородов. Изменяя расход воды в теплообменнике 6, поддерживают температуру в кубе 7, составляющую 340°C .

При достижении температуры после депарафинизатора 240°C в дефлегматор подается вода. При достижении температуры верха

ректификационной колонны 15 значения 58°C в дефлегматор подают воду. При достижении в реакторе 1 рабочей температуры 470°C топливную горелку переводят на работу на углеводородном газе собственного производства.

Режим управления процессом переводят из ручного в автоматический.

Качество дизельного топлива (температура вспышки, фракционный состав) регулируют температурой нижней части ректификационной колонны 15, которая составляет 180°C .

Качество бензиновой фракции (плотность, фракционный состав и конец кипения) регулируют температурой на выходе из ректификационной колонны 15. Температуру верха ректификационной колонны в диапазоне 58°C поддерживают подачей воды в дефлегматор 14 ректификационной колонны 15. В теплообменнике 18, который охлаждается оборотной водой, конденсируются пары бензиновой фракции и вода.

В газоводоотделителе 19 происходит отделение воды и углеводородного газа от бензина. Углеводородный газ, который не конденсируется, направляют на горелку 3 для нагрева реактора термической деструкции 1, а избыточный углеводородный газ собирают в сборнике газа (газгольдере) 22.

Вода и бензин поступают в соответствующие сборники 20 и 21. Дизельное топливо через теплообменник 16, который охлаждается водой, поступает в сборник 17. Тяжелую фракцию (печное топливо) из куба 7 выводят через теплообменник 10, который охлаждается водой, в сборник печного топлива 11. Отбор кокса из реактора 1 производят непрерывно с помощью шнека в сборник кокса 4.

Удельные затраты топлива на приведенный пример реализации изобретения составляют 70%, воды 50%, а выход светлых продуктов (бензина и дизтоплива) выше на 8% по сравнению с прототипом.

Дифференцирование уравнения (TV) по времени дает уравнение скорости убыли массы образца:

$$d[\text{Mass}]/dt = d[G/G_0]/dt = d[\text{Solid}]/dt + d[\text{Liquid}]/dt = -k_3 \cdot [\text{Liquid}] \quad (2.1)$$

Скорость химических реакций (I), (II) и (III) описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[I]/dt = -r_1 \quad (2.7)$$

$$d[\text{Coke}]/dt = r_2 \quad (2.8)$$

$$d[\text{gas}]/dt = r_3 \quad (2.9)$$

где r - скорость реакции (I);

r_2 - скорость реакции (II);

r_3 - скорость реакции (III).

Скорости реакций r , r_2 и r_3 описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$r = k_1 \cdot \exp(-E_1/(T + 273)) \cdot [\text{Solid}] \quad (2.10)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \exp(-E_2/(T + 273)) \cdot [\text{Liquid}] \quad (2.11)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \exp(-E_3/(T + 273)) \cdot [\text{Liquid}] \quad (2.12)$$

где k_1 , k_2 и k_3 - предэкспоненциальные множители;

E_1 ; E_2 и E_3 - энергии активации реакций, отнесенные к значению универсальной газовой постоянной;

T - температура, °C.

Таким образом, простейшее описание двустадийной схемы деструкции полимера (со скоростями химических реакций (I), (II) и (III)) описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[\text{Solid}]/dt = -k_1 \cdot [\text{Solid}] \quad (2.13)$$

$$d[\text{Liquid}]/dt = k_1 \cdot [\text{Solid}] - [\text{Liquid}] \cdot (k_2 + k_3) \quad (2.14)$$

$$d[G/G_0]/dt = d[\text{Solid}]/dt + d[\text{Liquid}]/dt = -k_3 \cdot [\text{Liquid}] \quad (2.15)$$

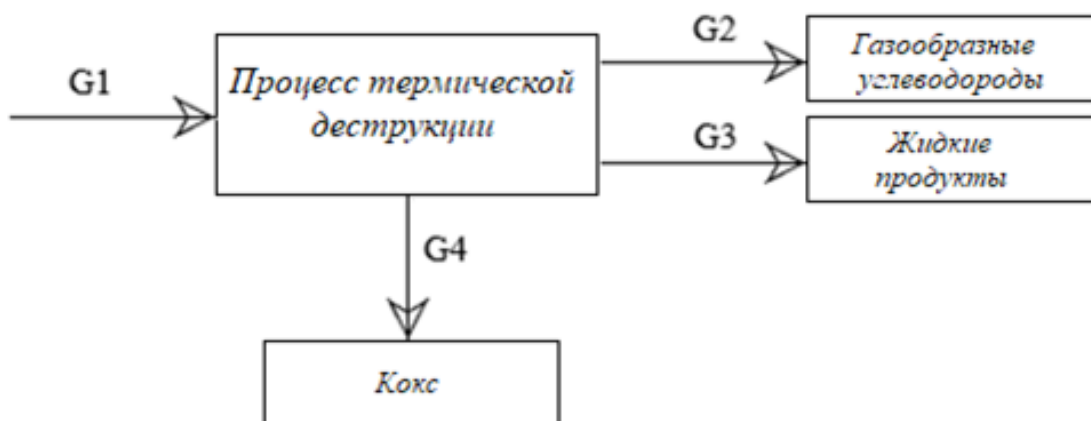
Обработка для каждого образца заключалась в нахождении параметров уравнений (2.13-2.15) кривой ТГА исследуемого полимера методом «теплового удара». Для моделирования и обработки были использованы данные ТГА экспериментов при высоких скоростях нагрева. В первой серии экспериментов исследовали изотермический режим деструкции полимеров. Опыты протекали так: в заранее разогретую до заданной температуры печь

вносили образец, который нагревался до заданной температуры деструкции, при этом замерялась фактически установившаяся температура и потеря массы во времени.

Подбор параметров системы уравнений (2.3-2.15) проводили путем минимизации остаточной суммы квадратов разницы экспериментальных и рассчитанных значений потери массы с использованием пакета программ UNISYS. Поиск минимума осуществляется по методу Марквардта, который позволяет работать даже с вырожденной корреляционной матрицей.

2.5 Расчет материального баланса технологического процесса

Схема материальных потоков представлена на рисунке 15.



G1 – полипропилен; G2 – газообразные углеводороды; G3 – жидкие продукты; G4 – кокс

Рисунок 15 – Схема материальных потоков

Исходные данные:

Производительность по полипропилену $G1 = 1$ т/сутки;

Время работы в сутки $t = 24$ ч;

Выход газообразных углеводородов $\omega_{губ} = 14,9$ %;

Выход жидких продуктов $\omega_{жп} = 84,7$ %;

Выход кокса $\omega_{к} = 0,4$ %.

Взятые выходы продуктов являются статистическим данными экспериментальных исследований таких ученых как И.С. Корнеев, В.Ф. Костин, В.Ф. Швец и другие.

1) Найдем среднечасовую производительность по формуле 1:

$$G_{\text{ср.ч.}} = \frac{G1 \cdot 1000}{24}, \quad (1)$$

где $G1$ – производительность по полипропилену, т/ч;

t – время работы в сутки, ч.

$$G_{\text{ср.ч.}} = \frac{1}{24} = 41,66 \text{ кг/ч.}$$

2) Рассчитаем массу образовавшихся газообразных углеводородов по формуле 2:

$$m_{\text{губ}} = \frac{G_{\text{ср.ч.}} \cdot \omega_{\text{губ}}}{100}, \quad (2)$$

где $\omega_{\text{губ}}$ – выход газообразных углеводородов, %.

$$m_{\text{губ}} = \frac{41,66 \cdot 14,9}{100} = 6,21 \text{ кг/ч.}$$

3) Рассчитаем массу образовавшихся жидких продуктов по формуле 3:

$$m_{\text{жп}} = \frac{G_{\text{ср.ч.}} \cdot \omega_{\text{жп}}}{100}, \quad (3)$$

где $\omega_{\text{жп}}$ – выход жидких продуктов, %.

$$m_{\text{жп}} = \frac{41,66 \cdot 84,7}{100} = 35,29 \text{ кг/ч.}$$

4) Рассчитаем массу образовавшегося кокса по формуле 4:

$$m_{\text{к}} = \frac{G_{\text{ср.ч.}} \cdot \omega_{\text{к}}}{100}, \quad (4)$$

где $\omega_{\text{к}}$ – выход кокса, %.

$$m_{\text{к}} = \frac{41,66 \cdot 0,4}{100} = 0,16 \text{ кг/ч.}$$

Полученные данные занесем в таблицу 10.

Таблица 10 – Приход – Расход

Приход			Расход		
	кг/ч	%		кг/ч	%
Полипропилен	41,66	100	Жидкие продукты	35,29	84,7
			Газообразные углеводороды	6,21	14,9
			Кокс	0,16	0,4
ИТОГО	41,66	100	ИТОГО	41,66	100

2.6 Выводы по главе 2

1. Проведено исследование механизмов реакций каталитической деструкции полиолефинов. Это позволило сделать заключение, что использование катализаторов при деструкции полимерных материалов позволяет добиваться более высоких результатов по сравнению с термическим разложением, применение катализаторов снижает температуру начала интенсивной деструкции материала, влияет на выход и химический состав продуктов деструкции, оказывает влияние на фракционный состав жидких продуктов.

2. Проблема изучения механизма каталитической деструкции плохо изучена в связи с сложностью идентификации активного центра в условиях реакции. Проанализированы работы авторов, которые занимались рассмотрением данного вопроса. Приведено краткое описание и характеристики ряда установок периодического и непрерывного действия.

3. Изучены реакции, которые протекают в процессе инициирования при термокаталитической деструкции.

4. Дано описание процесса термокаталитического превращения отходов полиэтилена в нефтеподобный набор углеводородов методом термокаталитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии

аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия (от 1,6 до 12,9 % масс.).

5. Предложенная технология дает возможность реализации процесса разложения отходов полимерных материалов непрерывным способом. Данный способ позволяет использовать доступный, недорогой катализатор. В результате применения описанного способа имеем высокий выход жидких углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изучение способов переработки полимерных материалов. Для этого были рассмотрены физико-химические свойства полипропилена, описаны преимущества и недостатки с точки зрения дальнейшей переработки.

Проанализированы работы отечественных и зарубежных авторов в области термической переработки отходов полипропилена. Проведен патентный поиск методов, способов и установок для переработки полимерных материалов.

Проведено исследование механизмов реакций каталитической деструкции полиолефинов. Это позволило сделать заключение, что использование катализаторов при деструкции полимерных материалов более эффективно по сравнению с термическим разложением, так как снижает температуру начала интенсивной деструкции материала, влияет на выход и химический состав продуктов деструкции, оказывает влияние на фракционный состав жидких продуктов.

Дано описание процесса термокаталитического превращения отходов полиэтилена в нефтеподобный набор углеводородов методом термокаталитической деструкции вторичного полипропилена в присутствии аморфных алюмосиликатов с различным содержанием алюминия (от 1,6 до 12,9% масс.).

Представленная технология дает возможность реализации процесса разложения отходов полимерных материалов непрерывным способом. Данный способ позволяет использовать доступный, недорогой катализатор. В результате применения описанного способа имеем высокий выход жидких углеводородов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белов, Д. Биоразлагаемый полимер полилактид / Д. Белов // Наука и инновации. – 2013. – № 9. – С. 21–23
2. Белоконь, Т.Д., Шитов, А.О., Курганова, Ю.А. Вторичная Переработкой Полипропилена И Анализ Полученных Свойств // Проблемы и перспективы развития науки в России и мире. – 2016. – С. 6 – 9.
3. Бетоны, модифицированные полимерными композициями и серой / Давидюк А.Н. / В сборнике: Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии Материалы Международной конференции. – 2002. – С. 147-151.
4. Биоразлагаемые полимеры на основе полимолочной кислоты / С. И. Шкуренко [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 13–17.
5. Биоразлагаемые смеси хитина и хитозана с синтетическими полимерами / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, Э. В. Прут // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – № 6. – С. 32–38.
6. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) / С. П. Рыбкина [и др.] // Пластические массы. – 2012. – № 2. – С. 61–64.
7. Биоразлагаемые электреты пленки на основе полиэтилена / Е. П. Гончарова [и др.] // Материаловедение. – 2009. – № 8. – С. 58–64.
8. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. Учебник для ВУЗов. – 2-е изд., испр. и доп. — М.: Химия, 2004. — 600 с.
9. Влияние компонентов вулканизирующих систем на свойства вторичного полипропилена экструзионного назначения / Талипова О.Л., Андриянов Д.Н., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С. / Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. № 11 (192). – С. 120-122.

10. Вовлечение в рециклинг отходов производства полипропилена / Садритдинов А.Р., Лаздин Р.Ю., Захаров В.П., Фахретдинов Р.К., Галиев Л.Р. / Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. № 3. – С. 671-674.

11. Вторичная переработка и использование отходов полипропилена / Кончев Д.Ю., Васильев А.В. // Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов ELPIT 2011 Международный инновационный форум молодых ученых «YOUNG ELPIT» в рамках III международного экологического конгресса (V международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT 2011. Научный редактор сборника: Васильев А.В. – 2011. – С. 204-208.

12. Вторичная переработка отходов из полипропилена / Ткач Т.С., Чесноков Р.А. / Новые технологии в науке, образовании, производстве Международный сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. Ответственный редактор Горохова Марина Николаевна. – 2014. – С. 477-484.

13. Вторичная переработка полимерсодержащих отходов / Пучинская Е.П., Хрол Е.З., Петрушеня А.Ф. / Шестьдесят девятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием Сборник материалов конференции. Электронное издание. Ярославский государственный технический университет. – 2016. – С. 929-933.

14. Вторичное использование отходов химической промышленности в системах очистки нефтесодержащих сточных вод / Грузинова В.Л. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F: Прикладные науки. Строительство. – 2007. – № 12. – С. 151-155.

15. Выделение и очистка биоразлагаемого полигидроксибутирата для изделий медицинского назначения / Т. И. Андреева [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 72–77.

16. Высокоориентированные волокна биodeградируемых полигидроксиалканоатов / Е. М. Антипов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 30–36.

17. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата / Кирш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. / Пластические массы. – 2012. – № 10. – С. 62-64.

18. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров / Кирш И.А., Помогова Д.А. / Пластические массы. – 2012. – № 1. – С. 48-51

19. Инновации в области переработки вторичного полипропилена / Мусорин А.Г. / Научно-методический электронный журнал Концепт. – 2017. – № Т14. – С. 188-191.

20. Использование нанодобавок в поливинилхлоридных композициях строительного назначения / Мазитова А.К., Маскова А.Р., Нафикова Р.Ф., Аминова Г.К. / Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2017. – Т. 9. № 5. – С. 22-35.

21. Использование полимерных техногенных отходов в качестве сырья для неметаллической арматуры / Докучаев Р.В., Голованов А.В., Попова М.Н. / перспективные полимерные композиционные материалы. альтернативные технологии. переработка. применение. экология («Композит-2016») доклады Международной конференции «Композит-2016» (60-летию Энгельсского технологического института (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. посвящается). Редактор Панова Л.Г. – 2016. – С. 375-378.

22. Исследование влияния дисперсности наполнителя растительного происхождения на физико-химические и реологические свойства композиций на основе вторичного полипропилена / Захаров В.П., Фахретдинов Р.К., Галиев Л.Р., Садритдинов А.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84. № 9. – С. 46-50.

23. Исследование возможности использования вторичного полипропилена в составе композиционных материалов / Бабунова М.В., Ишьярова Г.Р., Шарипова Г.М., Захаров В.П. / Доклады Башкирского университета. – 2018. – Т. 3. № 1. – С. 18-26.

24. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров / Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В. / Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 212.

25. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов / С. З. Роговина [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 45–50.

26. Кандырин Л.Б. Принципы технологии переработки полимерных композиционных материалов. Часть 2. Конспект лекций. - Москва, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2006. - 60 с.

27. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.

28. Ким В.С. Теория и практика экструзии полимеров. М.: Химия - 2005 - 568 с.

29. Легонькова, О.А. Упаковочные материалы из биоразлагаемых материалов на основе полилактида и крахмала / О. А. Легонькова // Пищевая промышленность. – 2009. – № 6. – С. 12–13.

30. Никитенко, П. Хитозан – полимер будущего / П. Никитенко, Л. Хрустицкая // Наука и инновации. – 2013. – № 9. – С. 14–17.

31. Оптимизация условий переработки вторичного полипропилена / Садритдинов А.Р., Нуриманова Э.С., Шуршина А.С., Фахретдинов Р.К., Галиев Л.Р., Захаров В.П. / Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. № 4. – С. 972-976.

32. Особенности фазовой структуры смесей аморфного и аморфно-кристаллического полилактидов / Л. П. Круль [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2009. – Т. 53, № 1. – С. 68–73.

33. Отработанные литиевые химические источники тока – перспективный источник вторичных лития, титана, никеля, марганца и других ценных материалов / Коцарь М.Л., Никонов В.И., Тарасов В.П., Александров А.В., Тарасова Е.В. / Титан. – 2011. – № 1 (31). – С. 21-25.

34. Патент RU 2 216 554 C1, кл. C08J 11/04, C08F 8/50, C08J 11/18, опубл. 03.09.2003, авторы Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н.

35. Патент RU 2 522 615 C2, кл. C08J 11/08, C07C 4/06, C10G 11/04, опубл. 20.07.2014, авторы Пахманова Ольга Анатольевна (RU), Дементьев Константин Игоревич (RU), Герзелиев Ильяс Магомедович (RU), Антонов Сергей Вячеславович (RU), Хаджиев Саламбек Наибович (RU)

36. Патент RU 2156270, кл. 10G1/10, C08J11/20, опубл. 20.09.2000, автор Платонов В.В.

37. Патент RU 2167168, кл. C08J11/04, C08J11/10, C08J11/18, опубл. 20.05.2001, автор Летечин В.М.

38. Патент RU 2262520, кл. C 08 J 11/20, 11/16, опубл. 20.0.2005, авторы Лебедева О.Е. (RU), Белецкая В.А. (RU), Фурда Л.В. (RU)

39. Патент RU 2326899, кл. C08J11/00, B29B17/00, опубл. 20.06.2008, автор Назаров Вадим Александрович (RU)

40. Патент RU 2451696 C2, кл. C08J 11/04, C08J 11/16, C10B 57/00 опубл. 27.05.2012, авторы Дмитрий Григорьевич (RU), Кихтянин Олег Владимирович (RU), Ечевский Геннадий Викторович (RU)

41. Патент RU 2589155, кл. C08J11/04, C08J11/12, C08J11/16, C08J11/20, B09B3/00, опубл. 10.07.2016, авторы Мустафин Ахат Газизьянович (RU), Галиахметов Раиль, Нигматьянович (RU), Судакова Оксана Минигуловна (RU)

42. Переработка вторичного полипропилена в компоненты моторных топлив / Титов Е.Н., Фурда Л.В., Лебедева О.Е. / *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии - 2018* Материалы международной научно-практической конференции. Ответственный редактор Л.М. Миронович. – 2018. – С. 24-25.

43. Переработка полимерных композитов на основе вторичного полипропилена методом литья под давлением /Фахретдинов Р.К., Галиев Л.Р., Мингазова А.Р., Захаров В.П. /*Конструкции из композиционных материалов.* – 2017. – № 3 (147). – С. 14-18.

44. Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый полимер на основе растительного сырья / О. И. Богданова [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5. – С. 18–23.

45. Пономарев, А. Н. Нужны ли России биоразлагаемые полимерные материалы? / А. Н. Пономарев, С. Х. Баразов, И. Н. Гоготов // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии.* – 2009. – № 10. – С. 40–45.

46. Попов, А. А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов и природных полимеров / А. А. Попов, А. В. Королева // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 37–41.

47. Разработка технологического процесса получения биоразлагаемых полимеров на основе молочной кислоты / В. А. Фомин [и др.] // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5 (спецвыпуск). – С. 9–12.

48. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика/ Шайерс Д. /СПб, – 2012.

49. Свойства биоразлагаемого нанокompозита на основе крахмала и немодифицированной глины / Р. Д. Максимов [и др.] // *Пластические массы.* – 2008. – № 12. – С. 36–41.

50. Способ изготовления изделий из пластмассовых отходов / Шмарин В.А. / патент на изобретение RUS 2200659 22.06.2001

51. Способ переработки жидких радиоактивных отходов / Дмитриев С.А., Федоров Д.А., Савкин А.Е., Карлин Ю.В. / патент на изобретение RUS 2342720 19.03.2007

52. Способ предварительной обработки, переработки или вторичного использования термопластичного полимерного материала / Венделин Г., Хакль М., Фейхтингер К. / патент на изобретение RUS 2412804 13.11.2007

53. Способ химической модификации полипропилена / Рахимова Н.А., Зими́на Ю.А., Авилова В.С., Еренков Д.К. / Инновационная наука. – 2016. – № 12-4. – С. 64-65.

54. Стакан для горячих и холодных напитков / Медведев М.В., Смирнов А.В. / патент на полезную модель RUS 114828 19.08.2011

55. Технология и свойства биodeградируемых упаковочных материалов / В. Г. Щербаков [и др.] // Пищевая технология. Изв. вузов. – 2011. – № 1. – С. 120–121.

56. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов). М.: Химия, 1977. — 464 с.

57. Устройство отжима вторичного сырья из полимерных материалов / Чистяков В.В. / патент на полезную модель RUS 60895 24.10.2006

58. Физико-химические свойства полимерных композиций с использованием крахмала / С. В. Краус [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2011. – № 1. – С. 8–11.

59. Фомин, В. А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты / В. А. Фомин, С. А. Завражнов // Пластические массы. – 2012. – № 3. – С. 56–64.

60. Фурда Л.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии синтетических алюмосиликатов // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, вып. 9. - С. 1555-1558.

61. Цанактсидис, Ц. Г. Снижение кислотности биодизеля и его смесей с нефтяным дизельным топливом с помощью биоразлагаемого полимера / Ц. Г.

Цанактсидис // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 1. – С. 31–34.

62. Шерышев М.А. Математическое описание процессов переработки пластмасс. Учебное пособие. Москва, РХТУ, 2005. - 144 с. Учебное пособие.

63. Экологически безопасные ориентированные пленки на основе полипропилена / Н. С. Винидиктова [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 14–19.

64. Alexandria Eng. J., Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup, 53 (2015), pp.213-218.

65. Dhawan Jagdish C., Legendre C., Method of reclaiming scrap vulcanized rubber using supercritical fluids.//University of South Alabama. - US5418256. -1995. (<http://www.freepatentsonline.com/5418256.html>).

66. Farcasiu Malvina, Smith Charlene M., Method for co-processing waste rubber and carbonaceous material.// -US5061363. -1991. (<https://patents.google.com/patent/US5061363>).

67. Pat. 2623331. BRD KL.CIOC3/26.. Tieftemperaturpylrobyse ion polyolefinen zu flüssigen und gasformigen kohlenwasserstofffen.// Schwärs V., Rosenwitz H.. -Patented 15.12.77.

68. Pat. 5269947. USA. U.S.CJ. -260-683., Catalytic cracing of by product polypropylene, V.C Smith. 845171., Filed 25.10.77. Patented 17.09.1992., p.6.