

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии и технологии переработки полимеров

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Проект линий по вторичной
переработке полимерных материалов
и выпуску изделий на их основе

Пояснительная записка

Киров 2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии и экологии
Кафедра химии и технологии переработки полимеров

Допускаю к защите

Заведующий кафедрой _____ /Веснин Р.Л./
(подпись)

ПРОЕКТ ЛИНИЙ ПО ВТОРИЧНОЙ
ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ВЫПУСКУ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Пояснительная записка магистерской диссертации

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Разработал магистрант гр. ХТм-2501-01-00 _____ /Одинцов А.В./ _____

Руководитель к.х.н., доцент _____ /Широкова Е.С./ _____

Нормоконтролёр преподаватель _____ /Ермолин В.В./ _____
(подпись) (дата)

Киров 2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ЭКОЛОГИИ
КАФЕДРА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой ХТПП  /Веснин Р.Л./

11 июня 2021 г.

ЗАДАНИЕ НА МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

Студент: Одинцов Артем Владимирович, группа ХТм-2501-01-00

Тема: Проект линий по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе

(Утверждена приказом по университету от 24.11.2020 № 13-02/134/13)

Задача: Провести обоснование, выбор и расчет материалов и оборудования для организации предприятия по переработке полимерных отходов (ПЭТ-бутылок) и выпуску изделий (гранулят, мононить) на их основе. Программа выпуска 4000 т флекса. Выполнить 3D-модели линии производства ПЭТ хлопьев, линии по выпуску гранулята ПЭТ, линии по выпуску мононити

Перечень разделов пояснительной записки:

Введение

1 Литературный обзор

2 Описание технологического процесса

3 Расчётный раздел

Заключение

Перечень графического материала:

1 Виртуальная 3D-модель производственной линии

2 Иллюстрационный материал или видеопрезентация

Руководитель и консультанты по проекту (с указанием учёной степени, звания, должности, места работы, фамилии, имени, отчества):

1 Руководитель проекта _____
Широкова Евгения Сергеевна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии
переработки полимеров ВятГУ

2 Консультант _____

3 Консультант _____

КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК
работы над диссертацией

1. Пояснительная записка	до 18.06.2021
2. Графическая часть	до 18.06.2021
3. Предоставление работы для проверки на плагиат	до 25.06.2021
4. Дата предзащиты	28.06.2021 - 01.07.2021
5. Дата защиты	09.07.2021

Дата выдачи задания _____ 11.06.2021 _____

Руководитель _____  _____ /Широкова Е.С./
(подпись)

Задание принял к исполнению _____  _____ /Одинцов А.В./
(подпись)

Реферат

Одинцов А.В. Проект линий по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе: ТПЖА.703253.458 ПЗ: Диссер./ ВятГУ, каф. ХТПП; рук. Широкова Е.С. – Киров, 2021. ПЗ 102 с., 30 табл., 90 источников, 1 прил., специф. 1 л; 3D модель линии производства ПЭТ хлопьев; 3D модель линии по выпуску гранулята ПЭТ; 3D Модель линии по выпуску мононити; Иллюстрационный материал.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА, РЕЦЕПТ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, 3D МОДЕЛЬ, ЭКСТРУЗИЯ, МОНОНИТЬ, ГРАНУЛЯЦИЯ.

Объект исследования и разработки – линии по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе.

Цель работы – проектирование линий по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе.

Приведено описание методов вторичной переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ), описание технологического процесса переработки пластиковых бутылок в ПЭТ хлопья, производства гранул и мононити из ПЭТ хлопьев, составлен материальный баланс, найдено необходимое количество оборудования. Разработаны 3D модели линии по ПЭТ хлопьев, гранул ПЭТ и мононити, создан иллюстрационный материал в виде изображений и видео к построенным 3D моделям.

Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол-во	Прим.
				Документация общая		
				Вновь разработанная		
A4			ТПЖА.703253.458 ПЗ	Пояснительная записка	102	
			ТПЖА.703253.458 ВО	3D модель линии	1	
				Производства ПЭТ		
				хлопьев		
			ТПЖА.703253.458 ВО	3D модель линии по	1	
				Выпуску гранулята ПЭТ		
			ТПЖА.703253.458 ВО	3D Модель линии по	1	
				выпуску мононити		
				Иллюстрационный		
				материал		

ТПЖА.703253.458 ДМД

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Одинцов А. В.			Проект линий по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе	Лит.	Лист	Листов
Пров.		Широкава Е. С.						
Т. контр.						Кафедра ХТПП		
Н. контр.		Ермолин В. В.				Группа ХТм-2501-01-00		
Утв.		Веснин Р. Л.						

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор	4
1.1 Общие сведения о ПЭТ	4
1.2 Виды вторичной переработки ПЭТ.....	6
1.3 Особенности вторичной переработки ПЭТ.....	45
2 Описание технологического процесса	59
2.1 Процесс производства ПЭТ-флекса	59
2.2 Процесс выпуска гранул стабилизированного ПЭТ	66
2.3 Процесс выпуска мононити	69
2.4 Общие сведения технологического раздела.....	90
3 Расчетный раздел	93
3.1 Расчет материального баланса	93
3.2 Расчет количества оборудования	94
3.3 Расчет складов.....	96
Заключение	98
Приложение А (обязательное) Авторская справка	99
Приложение Б (обязательное) Библиографический список	100

					<i>ТПЖА. 703253.458 ПЗ</i>		
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>			
<i>Разраб.</i>		<i>Одинцов А. В.</i>			<i>Проект линий по вторичной переработке полимерных материалов и выпуску изделий на их основе</i>		
<i>Пров.</i>		<i>Ширакова Е. С.</i>					
<i>Т. контр.</i>							
<i>Н. контр.</i>		<i>Ермолин В. В.</i>					
<i>Утв.</i>		<i>Веснин Р. Л.</i>					
					<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
						2	102
					<i>Кафедра ХТПП Группа ХТм-2501-01-00</i>		

Введение

Первые литевые материалы на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) появились на мировом рынке в конце 60-х годов, и пионером в этом деле является фирма «Du-Pont» США. В 1977 году компания Pepsi начала выпуск своих напитков в бутылках из ПЭТ. Комплекс ценных свойств полиэтилентерефталата обусловил его широкое применение во многих областях промышленности. ПЭТ используется в производстве мебели, автомобилей и машин, в производстве тканей и волокнистых материалов, одежды и обуви. Значительное место полиэтилентерефталат занимает в производстве различной тары и упаковки. По мере того, как спрос на ПЭТ растет, естественно увеличивается количество отходов. Сегодня отходы ПЭТ составляют более 30% от всех отходов пластмассы, 80% которых сейчас перерабатываются. Отходы ПЭТ образуются на всех стадиях процесса переработки сырья в изделия (экструзия, литье, прессование, вакуум-формование, выдувание из заготовки) и имеют, поэтому самые разнообразные формы и размеры - от маленьких обрезков до больших компактных кусков или разной конфигурации литников и облоев.

Отходы полиэтилентерефталата имеют код федерального классификационного каталога отходов 43499121725 который введен [1] (настоящая редакция актуальна на 2021 г.) и относится к V классу опасности для окружающей среды (Практически неопасные отходы). Ежегодно в России образуется порядка 300-400 тыс. т отходов полиэтилентерефталата, из них около 180 тыс. т составляют бутылки из-под напитков.

Вторичная переработка ПЭТ представляет собой один из наиболее успешных и широко распространенных примеров вторичной переработки полимеров. Основным стимулом повышения объемов вторичной переработки, использованного ПЭТ является его широкое применение, в частности, в производстве тары для напитков, что сделало ПЭТ основным источником сырья для вторичной переработки пластмасс. Относительно постоянный объем поступления и свободная доступность использованных ПЭТ-бутылок после сортировки, а также то, что ПЭТ в общем объеме вторсырья занимает второе место после алюминия, делают его вторичную переработку рентабельной. Отношение к утилизированному ПЭТ, как к вторичному сырью позволяет решить не только экологические, но экономические и социальные проблемы, связанные с утилизацией полимерных отходов.

					ТПЖА. 703253.458 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		3

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о ПЭТ

ПЭТ – это линейный термопластичный полиэфир, который имеет широкое коммерческое применение в виде синтетического волокна, а также в виде пленок и изделий, изготавливаемых экструзией и литьем под давлением.

Исходным сырьем для получения полиэтилентерефталата является диметилтерефталат (ДМТ) или терефталевая кислота (ТФК) и этиленгликоль (ЭГ). Процесс получения ПЭТ включает две стадии: переэтерификацию ДМТ (Рисунок 1) или этерификацию ТФК с образованием дигликолевого эфира терефталевой кислоты (ДГТ) (Рисунок 2) и линейную гомополиконденсацию дигликолевого эфира терефталевой кислоты (Рисунок 3). [2].

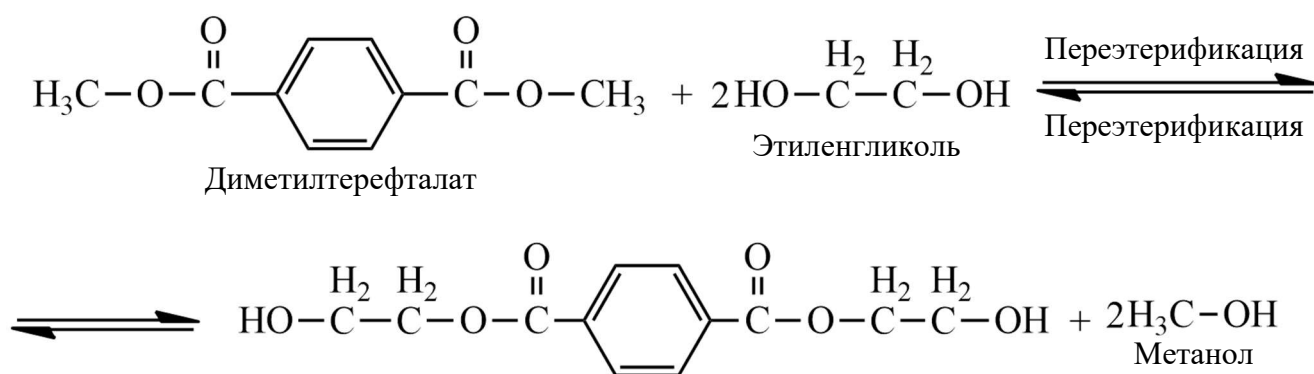


Рисунок 1 – Схема реакции переэтерификации для получения дигликолевого эфира терефталевой кислоты (ДГТ)

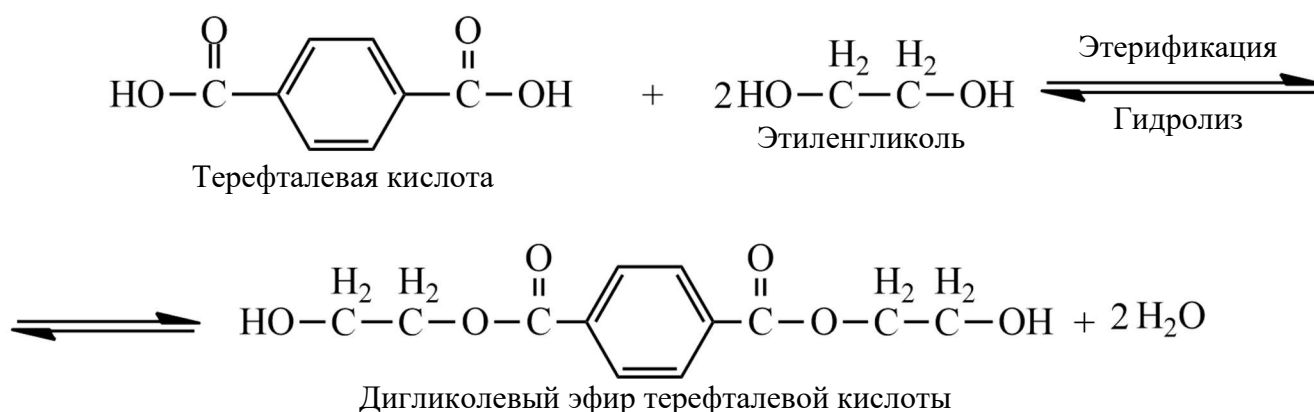


Рисунок 2 – Схема реакции этерификацию терефталевой кислоты с образованием дигликолевого эфира терефталевой кислоты

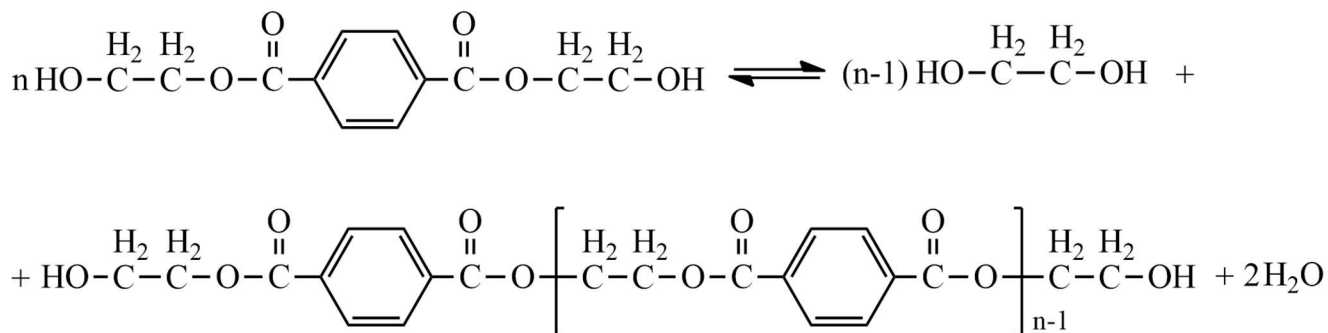


Рисунок 3 – Схема реакции линейной гомополиконденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты

Структурная формула ПЭТ представлена на рисунке 4. Достигнутая регулярность строения полимерной цепи повышает способность к кристаллизации, которая в значительной степени определяет механические свойства.

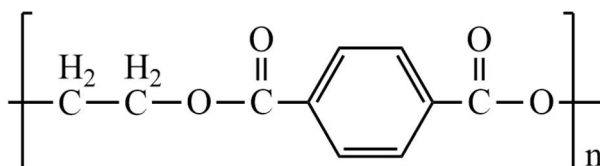


Рисунок 4 – Структурная формула ПЭТ

Жесткость скелета, повышение температуры стеклования и температуры плавления определяет наличие фениленовой группы в основной цепи. Химическая стойкость ПЭТ близка к таковой у полиамида, и он проявляет очень хорошие барьерные свойства. ПЭТ может существовать в аморфном или кристаллическом состояниях, причем степень кристалличности определяется термической предысторией материала. Волокна и тонкие пленки из ПЭТ изготавливают методом экструзии с охлаждением при комнатной температуре. Степень кристалличности может быть отрегулирована, непосредственно, отжигом при некоторой температуре между температурами стеклования T_g и плавления T_m максимальная скорость кристаллизации достигается при 170°C . Термическая деструкция ПЭТ происходит в температурном интервале $290-310^\circ\text{C}$. Деструкция происходит статистически вдоль цепи полимера; основными летучими продуктами являются терефталевая кислота, уксусный альдегид и монооксид углерода. При 900°C образуется большое количество разнообразных углеводородов; в основном газообразные продукты состоят из диоксида углерода, монооксида углерода и метана. Во избежание окисления ПЭТ во время переработки можно использовать широкий ряд антиоксидантов. Физико-механические свойства ПЭТ приведены в таблице 1.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

5

Таблица 1 – Свойства ПЭТ

Свойство	Показатель	Источник
Коэффициент теплового расширения (расплав), K^{-1}	$6,55 \times 10^{-4}$	[3]
Сжимаемость (расплав), МПа	$6,99 \times 10^6$	[3]
Плотность, $г/см^3$		
- аморфный	1,335	[4]
- кристаллический	1,420	[5]
Диэлектрическая постоянная, 23°C, 1кГц	3,25	[6, 7]
Относительное удлинение при разрыве, %	12-55	[8]
Температура стеклования, °С		
- аморфный	67	[9]
- кристаллический	81	
Температура плавления, °С	250-265	[6, 7]
Показатель преломления (линия Na)		
- аморфный	1,576	[6]
- кристаллический	1,640	
Предел прочности при растяжении, МПа	172	[6, 7]
Модуль упругости при растяжении, МПа	$1,41 \times 10^4$	[10]

При изучении ПЭТ, полученного из обычных пластиковых бутылок были получены следующие данные. Обнаружена связь между скоростью проникновения CO_2 и толщиной боковой стенки и между толщиной боковой стенки и величиной молекулярного веса (или степенью полимеризации) ПЭТ, для производства бутылок необходимо достичь подходящей степени полимеризации. Относительно высокая молекулярная масса, необходимая для тары с безалкогольными напитками, при непрерывной полимеризации в расплаве экономически не выгодна потому, что более длительное время пребывания в расплавленном состоянии вызывает экстенсивную деструкцию полимера [11]. Вместо этого действия используется вторичный процесс, известный как «процесс в твердом состоянии» (т. е. поликонденсация в твердом состоянии), который включает обработку гранул ПЭТ при высокой температуре в течение длительного времени нахождения в сухой бескислородной среде, что стимулирует дальнейшую линейную поликонденсацию и дает материал с более высоким молекулярным весом. Кроме того, поликонденсация в твердом состоянии также удаляет газообразные продукты реакции и другие летучие вещества (например, ацетальдегид).

Среднечисленная молекулярная масса позволяет получить полную картину о свойствах и качестве получаемого полимера. Данный показатель материала чаще всего оценивается по характеристической вязкости (ГОСТ 18249-72 [12]), которая определяется по вязкости разбавленного раствора (в смеси растворителей фенол-тетрахлорэтан) в единицах дл/г. Характеристическая вязкость является одним из показателей, которые определяются при входном контроле гранулята или хлопьев ПЭТ. Данный показатель очень важен, так как значение молекулярной массы определяет назначение полученного сырья. Сырье с высокой характеристической вязкостью (выше 0,65 дл/г) может применяться в производстве волокна.

1.2 Виды вторичной переработки ПЭТ

На данный момент в мире существует несколько основных видов переработки ПЭТ:
 - Механический способ (измельчение)

										Лист
										6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТПЖА.703253.458 ПЗ					

- Химический способ
- Сжигание (с целью получения энергии при выделении тепла горения полимера)
- Захоронение

Каждый способ имеет свои особенности и ограничения. В этом разделе более подробно будут рассмотрены механический и химический методы переработки. По масштабности и популярности на первом месте находится механический метод переработки.

1.2.1 Механический метод

Механический способ рециклинга ПЭТ представляет собой процесс, при котором материал подвергается только физическому воздействию, без изменений на молекулярном уровне. В следствие этого процесса из ПЭТ-бутылок получают хлопья или гранулы очищенного от загрязнений материала. Данный способ широко распространен в сфере вторичной переработки полимеров.

Преимущества: по сравнению со рециклингом химическим способом - хемолиза, механическая вторичная переработка ПЭТ путем переработки расплава является относительно простой, требует малых капиталовложений, использует уже установленное оборудование, является гибкой в смысле объема поступления сырья, и ее неблагоприятное воздействие на окружающую среду мало.

Сам процесс переработки включает в себя операции сортировки, измельчения, промывки и сушки. Ниже описаны некоторые тонкости данного процесса.

1.2.1.1 Сортировка

Сортировка пластиковых отходов является основной частью переработки отходов пластмасс, потому что утилизируется много различных типов полимеров и большинство из них несовместимы друг с другом. Смешанные пластики чаще всего имеют небольшую ценность для производства и дают продукты с плохими и непостоянными свойствами, в то время как сортированные потоки могут быть использованы в более ответственных изделиях или перерабатываться в замкнутых циклах. Даже 1%-ного несовместимого полимера может быть достаточно, чтобы ухудшить свойства целой партии вторичного полимера. Сепарирование также необходимо для таких разнородных пластмассовых продуктов, которые соединены механически, химически или термически.

Существуют различные методы идентификации и сортировки отходов пластика: от сортировки руками и флотационного разделения до усовершенствованной автоматизированной технологии «сенсорной сортировки». Приемы сортировки и разделения в основном базируются на химических, оптических, электрических или физических отличиях в свойствах различных сортируемых пластических масс. Целый набор методов доступен для сортировки использованных пластмасс, так как ни один метод не может удовлетворить требованиям по всем критериям (то есть различные полимеры должны быть рассортированы, разделены на чистые потоки, обладать достаточной скоростью разделения, по стоимости оборудования и т. д.). К примеру, оптическая сортировка может разделять по основному цвету или прозрачности, но не дает никакой информации о химической природе пластика. В это же время способ рентгеновской флуоресценции может только отсортировать ПВХ от потоков других пластмасс. Большинство процессов физического разделения для смешанных пластиковых отходов основаны на использовании уникальных свойств, которыми обладает полимер (плотность, гидрофобизация, присутствие хлора) или специфических свойств полимера, которые меняются с таким показателем как температура (точка плавления, растворимость).

Выгодный промышленный способ сортировки пластмасс должен быть быстрым, экономичным, надежным, а также достаточно универсальным, чтобы справиться с разными формами загрязнений, а также с вариациями окраски. Комплексы автоматизированной

					<i>ТПЖА. 703253.458 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		7

сортировки также необходимы для экономичного разделения бытовых пластмасс, к примеру, при переработке бутылок. Но и промышленные полимерные изделия могут извлечь выгоду из однозначной идентификации за счет технологии автоматизированной сортировки, потому что хотя тип полимера может быть отштампован или отформован на детали или изделия, иногда происходит замена используемого материала без замены достаточно дорогой части формовой оснастки.

а) Ручная сортировка. Пластмассовые бутылки из ПЭТ обычно сортируются на установках для утилизации материала и спрессовываются в кипы. В среднестатистической двухлитровой бутылке содержится 60 г ПЭТ, 1 г ПЭ (из крышки) и 5 г наклейки и клея. Ручная сортировка ПЭТ бутылок включает в себя определение различных показателей на контейнере сотрудниками с «наметанным глазом», по мере того как материал в контейнерах перемещается по ленте конвейера. К примеру, нужно оперативно идентифицировать надпись, размещенную на таре, потому что список отличительных особенностей ПВХ бутылок позволяет визуально отличить их от бутылок из ПЭТ. Данные особенности включают: слабый голубой оттенок, горизонтальную «серповидную» маркировку на днищах бутылок при их прокручивании и наличие белых областей, так как бутылки из ПВХ белеют от нагрузки при их деформации. Ручная сортировка может быть улучшена использованием различных условий освещения. Ультрафиолетовый свет (его еще называют «черный» свет) может быть полезным для повышения распознавания ПВХ и ПЭТ тары. В то время как дешевая, полуавтоматизированная система сортировки, известная как система Kisspotlight (FrankelIndustries), задействует специально распределенные источники освещения, чтобы помочь сепарации ПВХ и ПЭТ, а также обнаружить полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ) и ПС от ПЭТ и ПВХ. В таких системах операторы используют специализированные защитные поляризованные очки, чтобы удалить «загрязняющие» полимеры с ленты конвейера. В данном освещении ПЭТ становится очень ярким, почти раскаленным, а ПВХ показывает темно-голубое излучение [13]. Вышеописанные системы используются производствами по утилизации материалов для улучшения качества продукции, и переработчиками ПЭТ в качестве инструментария, обеспечивающего качество. Ручная сортировка бывших в употреблении полимеров трудоемка и малоэффективна. Растущая стоимость труда делает ручную сортировку экономически невыгодной. При этом, полученный дорогостоящий продукт обычно не находит широкого применения в дешевых изделиях из-за всевозможных ошибок человека в процессе сортировки пластика.

б) Сортировка при помощи околокритических и сверхкритических жидкостей. Микросортировка использованных пластиков на основе метода разности плотностей может быть выполнена с применением околокритических и сверхкритических жидкостей, таких как жидкий CO₂ [14, 15]. Этот способ может разделить частицы пластика с малыми отличиями в плотности до 0,001 г/см³. Применение околокритических жидкостей для сепарации пластмасс было впервые предложено в начале 1990-х годов Бекманом и Эником с сотрудниками [14-16]. Преимущества применения околокритических жидкостей непосредственно в качестве среды разделения:

- зависимость плотности жидкости от давления дает возможность легко и точно контролировать плотность жидкости, используемой для разделения, в широком диапазоне значений (рисунок 5). Плотность околокритического жидкого CO₂ может быть отрегулирована в указанном диапазоне непосредственно путем регулировки давления в системе. Это делает доступным тонкую настройку процесса флотации до точки, где может быть получена сепарация между различными пластиками.

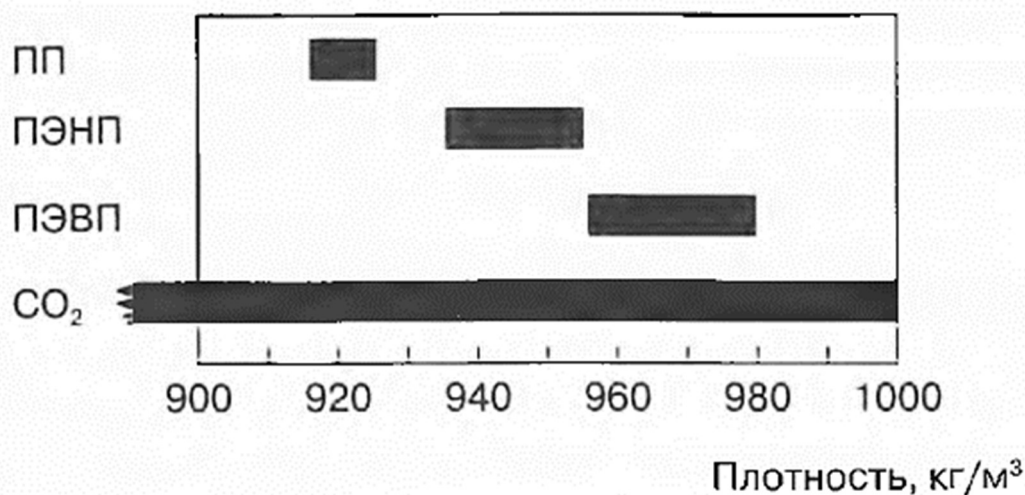


Рисунок 5 – Плотности некоторых полимеров и двуокси углерода

- очень низкая вязкость жидкости повышает скорость, с которой частицы поднимаются или оседают тем самым снижают время до полного разделения. Кроме того, CO₂ является недорогой, легкодоступной, нетоксичной, невоспламеняемой субстанцией и не классифицируется как летучее органическое соединение. Использование окологкритических жидкостей, однако, имеет неудобства, из которых необходимость оборудования высокого давления не последнее.

Фирмой Hoechst был внедрен процесс разделения в сверхкритической жидкости для ПВХ и ПЭТ [17]. Когда частицы пластика помещаются в сверхкритическую двуокись углерода, разделения не происходит, так как оба материала в этой среде осаждаются. Вместо этого при погружении CO₂ диффундирует из ПВХ в большей степени, чем в ПЭТ. При быстром сбросе давления в аппарате ПВХ «вспенивается», так как двуокись углерода «вылетает» из ПВХ. Такое «вспенивание» в ПЭТ почти не происходит. Увеличение хлопьев ПВХ в размерах увеличивает различие между плотностью ПЭТ и ПВХ, и материалы могут быть разделены с помощью флотации.

в) Разделение при помощи флотации. Измельченные частицы могут быть сепарированы в водной ванне по принципу различия в плотности материалов. ПЭТ с плотностью 1,30-1,36 г/см³ оседает на дно вместе с ПВХ, в то время как другие составляющие пластиковой бутылки, такие как ПЭВП, ПП и ЭВА, всплывают. Данные технологии включают в себя сортировку бутылок при помощи анализа в инфракрасных или рентгеновских лучах и сортировку ч по цвету.

Пенная флотация. Этот процесс является адаптацией химической пенной флотации, принцип которой применяется в процессе обработки металлических руд. В 1970-х годах компания Mitsui Mining & Smelting Company создала метод пенной флотации для сепарации смешанных пластиковым масс. Это процесс, как было показано, способен отделять ПП от ПЭ [18].

Пенная флотация особенно пригодна для разделения ПВХ и ПЭТ (которые имеют схожую плотность и поэтому трудно разделяются другими методами). Так как один килограмм ПВХ может загрязнить несколько тысяч килограммов переработанного ПЭТ, необходимо тщательно сепарировать материалы. ПВХ будет чернеть, обугливаться и выделять HCl в газообразном виде, если будет находиться в материале при переработке ПЭТ в расплавленном состоянии, поэтому будут образовываться газовые пузырьки и темные крапинки в ПЭТ.

При разработке процесса пенной флотации для сепарации ПВХ и ПЭТ было необходимо обнаружить одно исключительное свойство, которым обладает ПВХ в отличие от ПЭТ - совместимость с пластификаторами. ПВХ легко абсорбирует химические пластификаторы, в то

время как ПЭТ этого не может. В результате селективной абсорбции частицами ПВХ возможно изменить гидрофильные/гидрофобные свойства ПВХ, в то время как ПЭТ остается практически неизменным. Когда поверхность ПВХ хлопьев, пропитывается химическими пластификаторами, такими как фталаты с длинными молекулами, разделение с ПЭТ возможно путем барботирования воздуха через суспензию хлопьев пластмасс в воде. Воздушные пузырьки имеют высокое сродство поверхностям, отталкивающим воду. Такая селективность дает возможность пузырькам воздуха преимущественно прилипать к хлопьям ПВХ, в то время как частицы ПЭТ не проявляют никакого сродства. Следовательно, ПВХ поднимается наверх, в то время как ПЭТ оседает [19].

Этот процесс химической флотации делает возможным получение достаточно очищенного ПЭТ (содержание ПВХ <0,001 %) из хлопьев ПЭТ, загрязненных ПВХ до 3% (30 000 ppm). Данный прием сортировки в настоящее время продолжает улучшаться, чтобы сепарировать смеси 50:50 ПЭТ/ПВХ – это перспективная задача, так как оба материала должны быть очищены до такой степени, чтобы иметь в своем составе менее 0,001% перекрестных загрязнений. Основным препятствием пенной флотации является высокая стоимость этих установок. Это говорит о том, что только большие объемы переработки могут оправдать подобные затраты.

г) Оптическая сортировка. Автоматизированные системы оптической сортировки могут быть использованы для разделения хлопьев вторичных пластических масс (и загрязнений) на основе окраски или прозрачности. К примеру, системы сортировки по цвету могут отделить окрашенный ПЭТ от бесцветного, хлопья окрашенного ПЭВП (тара для моющих средств) от бесцветного (молочные бутылки), разделить хлопья окрашенного ПЭВП по разным цветам, крышки из окрашенного ПП от хлопьев бесцветного ПЭВП и т. д. В 1993 г. методы сортировки пластика разрабатывались ускоренными методами, что было вызвано потребностью быстроразвивающегося рынка вторичного ПЭТ для производства упаковки продуктов питания. Чтобы удовлетворить рыночный спрос, требуется чрезвычайно чистый ПЭТ чистоты и загрязнения, такие как ПВХ, не должны присутствовать. В этом направлении тенденция ПВХ к выцветанию может быть использована для эффективного оптического разделения частиц пластика смеси ПЭТ/ПВХ. Оба этих полимера прозрачные, однако нагревание смеси до 204 °C приводит ПЭТ к кристаллизации и окрашиванию в белый цвет, в то время как ПВХ подвергается дегидрохлорированию и окрашивается в светло-коричневый. В этих условиях частицы ПВХ могут быть оптически отделены от частиц ПЭТ. Так как металлические загрязнения (например, алюминиевые фрагменты) непрозрачные, они могут быть сепарированы от хлопьев прозрачных пластмасс с помощью инструментов сортировки по цвету. Системы разделения по цвету позволяют переработчикам пластмасс получать различные полимеры с таким же чистым цветом и консистенцией, как и у исходных продуктов. В то же время оптическое сканирование использованных материалов может разделять пластмассы в соответствии с прозрачностью и окраской, но неспособно обеспечить химическую идентификацию пластмасс.

д) Спектроскопия в ближней области ИК-спектра (БИК)

Спектроскопия поглощения или отражения БИК (NIR, Near Infrared Reflectance) – очень оперативный метод, отлично подходит для анализа прозрачных или; светлоокрашенных пластиков. БИК-спектры распространенных полимеров, находящихся в потоке бывших в употреблении бытовых и промышленных отходов, легко различимы (рисунок 6). Поэтому она является идеальной для идентификации и разделения пластиковой тары. У БИК множество плюсов в разделении отходов пластмасс. Эта технология делает возможной быструю надежную идентификацию (в течение доли секунды) и достаточно надежна для работы в условиях производства, в грязи и воздействия вибраций, типичных условиях разделения пластика. Однако, БИК плохо подходит для идентификации темноокрашенных полимеров, таких как автомобильные пластиковые детали.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

10

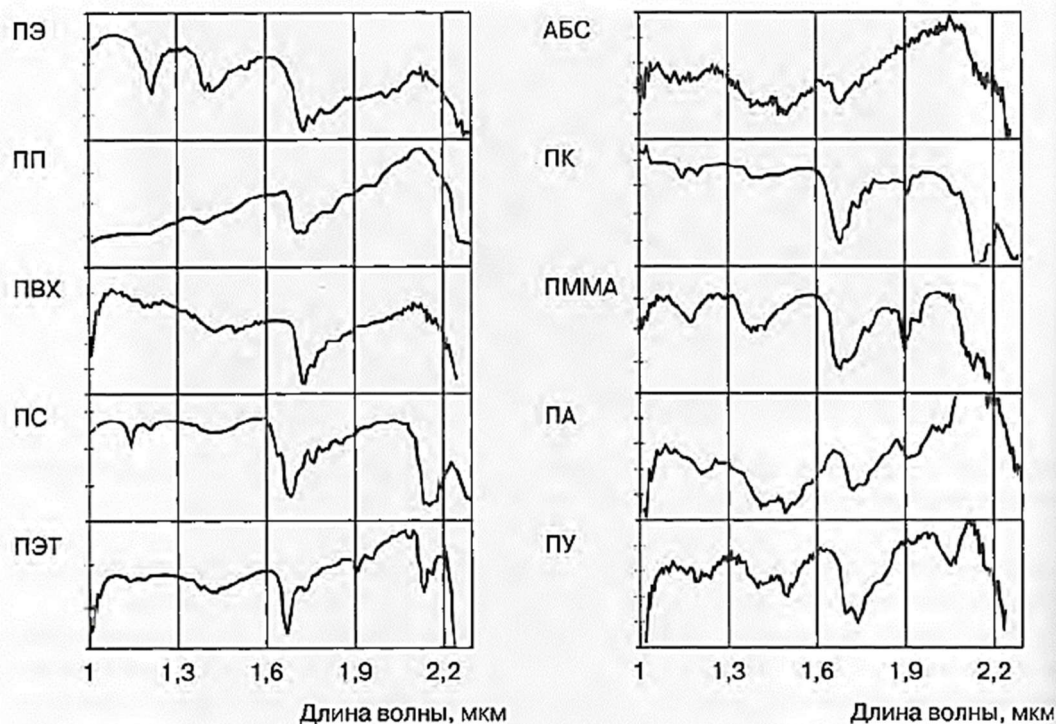


Рисунок 6 - БИК-спектры обычных полимеров, находящихся в потоке бытовых и промышленных отходов. Спектры были записаны при скорости сканирования 150 нм/мс

Абсорбция света в ближнем ИК-спектре ($14300-4000 \text{ см}^{-1}$) происходит за счет обертонов или составных колебаний молекулы полимера. Спектральная поглощательная способность обычно имеет величины на порядок ниже в сравнении с основными колебательными переходами в средних инфракрасных лучах. Пониженная спектральная поглощательная способность в БИК может сыграть на руку при сортировке, так как позволяет зарегистрировать спектр больших, длинных образцов, таких как пластиковые бутылки, представляющих практический интерес во многих процессах переработки бытовых отходов. Связи С-Н, О-Н, N-H и С-О, идентифицированные в БИК, могут быть почти однозначно присвоены конкретным полимерам, таким образом проводя идентификацию большинства широко распространенных полимеров. Например, в БИК-спектре ПЭВП присутствует пик около 1200 нм, который отсутствует в ПЭТ и только в малых величинах определяется в ПВХ. Но при этом ПЭТ показывает три характерных пика только ему пика в области 2100-2200 нм. Другое преимущество БИК по сравнению с СИК заключается в том, что у фотодетекторов БИК (а именно, германия, арсенида индия, или арсенида индия-галлия короткое время отклика и высокая чувствительность детектора. Кроме того, для удобного и дистанционного распознавания может быть использована недорогая оптика на основе кварцевых волокон с низким затуханием [19]. БИК-спектрометры обычно не имеют движущихся частей и поэтому на них не воздействуют вибрации или пыль/грязь, обычные для регенерации пластмасс. Более того, инструмент БИК требуют не требуют дорогостоящего обслуживания и обеспечивают прекрасную стабильность идентификации при незначительной подвижке оснастки. В противоположность этому у СИК-спектрометров есть система зеркал и оптики, которая может быть запачкана грязью/пылью.

ж) Разделение с помощью поляризованного света. Поляризованный свет подходит для таких смесей пластмасс, как ПЭТ и ПВХ. Они могут быть определены, используя поперечно поляризованный свет, которых определяет различия в кристалличности ПЭТ и ПВХ. ПЭТ светится в поляризованном свете, в то время как ПВХ остается прозрачным.

з) Технологии электростатической сортировки. Технологии электростатической сортировки основаны на том факте, что каждый раз, когда два разнородных материала вступают

в контакт, происходит обмен зарядами через поверхность раздела, так что один становится отрицательным, а другой - положительным. Если один или оба этих материала являются изоляторами, этот приобретенный заряд будет унесен, когда они разделяются. Обычно между этими двумя поверхностями будет происходить некоторое относительное перемещение, и поэтому этот механизм известен как заряд от трения. Для многих материалов необходимо только свести поверхности вместе, затем отделить их для того, чтобы перенести измеримый заряд. Большинство поверхностей, заряжающихся от трения, имеют как положительно, так и отрицательно заряженные области, но одна полярность обычно доминирует, определяя суммарный заряд поверхности.

Трибоэлектрический барабанный разделитель. Если различные материалы заряжаются, их частицы могут быть разделены в соответствии с их полярностью в поле высокого напряжения. Простейшей конфигурацией является сепаратор свободного падения, состоящий из двух специальных электродных пластин. Основным недостатком этих в системах является отсутствие контроля силы тяжести в объеме. Если частицы очень малы или их заряд очень низок, площадь разделения между электродами должна быть очень большой. Такие очень большие агрегаты для сепарации сконструировать довольно проблематично. Чтобы избежать данной проблемы, фирмой Namos GmbH был разработан вращающийся барабанный трибоэлектрический сепаратор (рисунок 7).

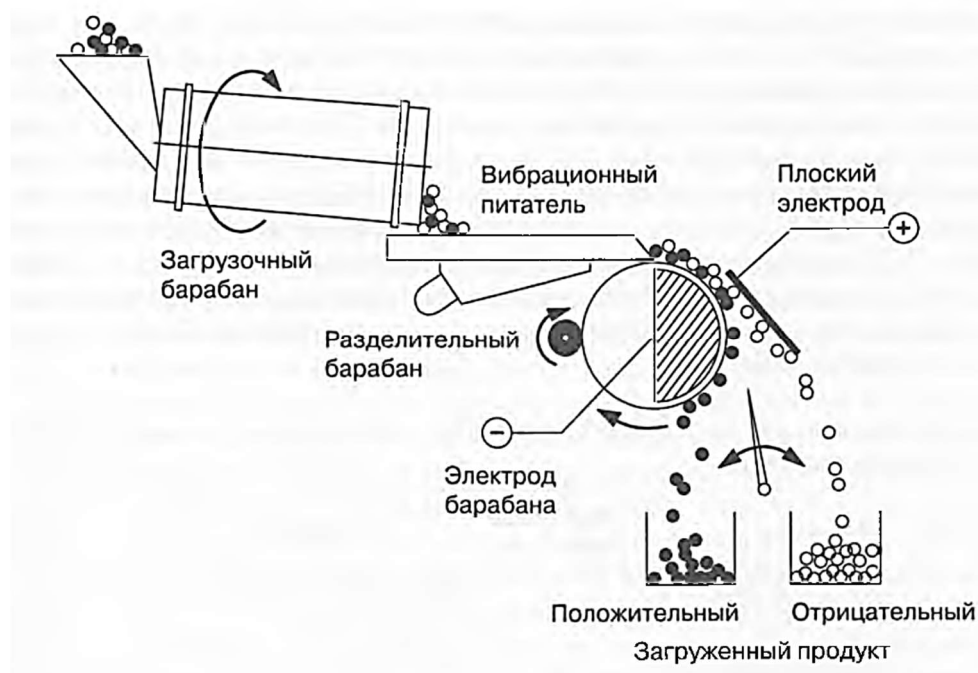


Рисунок 7 - Принцип трибоэлектрического барабанного сепаратора (Namos design, Namos GmbH)

Пластмассовый материал помещается в разрядный барабан, который может быть изнутри покрыт в соответствии с задачей сепарации. Трибоэлектрические барабанные сепараторы для использования в производстве могут пропускать через себя до 2 т/ч, для чего используют два параллельных барабана разделения. Стандартный сепаратор имеет четыре разрядных барабана. Высокое напряжение для образования электростатического поля может быть отрегулировано до 70 кВ по всему объему, создавая максимальное напряжение поля рядом с зазором приблизительно 1,5 МВ/м. Время и интенсивность разряда могут быть отрегулированы при помощи различной скорости вращения разрядного барабана и времени пребывания материала внутри [20]. Минимальный размер хлопьев, которые могут быть отделены в этом

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

12

устройстве, около 2 мм, максимальный размер приблизительно 10-16 мм. Чтобы избежать электростатического прилипания тонких частиц к более грубым, полезными будут сепарация и обработка различных фракций до их разделения. Необходимые размеры кусочков зависят от разделяемого материала. Можно даже кондиционировать поверхности частицы с помощью специального реагента, чтобы повлиять на процесс разряда [21]. Это может сделать электростатическое разделение таким же универсальным, как процессы флотации-седиментации. Положительная сторона трибоэлектрического барабанного сепаратора состоит в том, что электростатическое разделение является сухой техникой, не требующей никакого обезвоживания или сушки окончательного продукта, и даже, хотя обработка производится при высоком напряжении, общие затраты энергоресурсов очень низкие, потому что сила тока ограничена максимум 4 мА [20]. Сравнение методов сепарации приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение методов сепарации

Метод	Преимущества	Недостатки	Применимость
Ручная сортировка	Простота реализации, минимальное количество оборудования	Зависимость от человеческих ресурсов. Ручной труд	Широко применяется. Особенно в странах третьего мира
Сортировка с помощью околотрибоэлектрических жидкостей	Возможна тонкая настройка процесса разделения. Высокая скорость разделения	Необходимость оборудования высокого давления	Почти не применяется в производстве
Сортировка с помощью флотации	Простой принцип работы. Дешевое оборудование.	Требует дополнительной предварительной сортировки	Широко применяется
Оптическая сортировка	Точная сортировка по цвету	Не определяет химический состав	Применяется на многих европейских предприятиях
Спектроскопия поглощения	Высокая скорость. Эффективна в условиях грязи, вибрации. Минимальное тех. обслуживание	Не подходит для темноокрашенных пластмасс	Применяется на заводах по переработке пластиковой таре
Электростатическая сортировка	Сухая обработка. Низкие финансовые затраты при обслуживании	Отсутствие контроля силы в объеме (силы тяжести)	Применим к многим производствам по переработке пластика

1.2.1.2 Измельчение

Составной частью подавляющей части процессов переработки отходов пластмасс является измельчение до размеров, пригодных к дальнейшей транспортировке, измерению, дозированию и подаче в производственной цепочке. В ряде случаев измельчение необходимо для уменьшения насыпной плотности материала, например, при переработке отходов вспененного полистирола; в ряде случаев, наоборот, для увеличения насыпной плотности и сокращения транспортных расходов. В других случаях, например, при переработке полимерной пленки, необходимо измельчить отходы (а также их агломерировать) таким образом, чтобы полученный материал мог легко и бесперебойно подаваться в экструдер для последующей переработки. Измельчение осуществляется не только с целью дальнейшей пластификации, но также и как необходимый этап складской логистики и даже процесса сжигания отходов, поскольку отходы

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

13

требуют однородности фракционного состава для равномерной подачи и дозирования в процессе переработки.

Типовые приемы измельчения включают в себя шредирование, дробление, уплотнение, компактирование, агломерацию и пульверизацию (микронизацию - превращение в порошок).

а) Шредеры двух- и четырехроторные. Существует большой выбор различных типов шредеров. Принцип их работы основан на медленно вращающемся одном, двух или четырех роторах. Двухроторные шредеры имеют асинхронизированные, а четырехроторные - синхронизированные разнонаправленно вращающиеся роторы, оснащенные зубьями для захвата материала (рисунок 8).



Рисунок 8 - Двухроторный шредер

Измельчение материала происходит между соседними дисками. Степень измельчения зависит от числа зубьев на одном диске и его толщины.

Преимущества использования шредера по сравнению с роторной дробилкой заключаются в следующем:

- 1) меньший износ измельчающих ножей за счет малой скорости вращения ротора - меньшие эксплуатационные расходы;
- 2) меньший уровень производимого шума;
- 3) универсальность - возможность измельчения всех типов отходов, что и обычные дробилки + толстостенные (для однороторных шредеров) и крупногабаритные отходы.

Шредеры применяются для измельчения любых типов пластиковых отходов: пленка, мешки, листы, пластиковая мебель, полые крупногабаритные отходы, слитки, трубы [22]. Принцип действия шредера – разорвать или «откусить» материал. Обычно измельчение на шредере – предварительная стадия, то есть измельчение в крупную фракцию от 20 до 200 мм. Шредеры производятся как массивные, износостойкие и тяжелые машины, рассчитанные на большие разрывные усилия, прикладываемые к ножам, особенно при измельчении вязких пластических масс, например, бочки из полиэтилена. Шредеры для переработки полимеров, поскольку являются предварительными измельчителями, могут измельчать малые металлические частицы типа алюминиевых банок. Кроме этого, поскольку скорость вращения роторов мала в сравнении с дробилками, попадание металла в шредер не критично, как в дробилках от металла не могут повредиться все ножи. Также мелкие частицы металла не вредны шредеру, так как сетка, расположенная под ротором, имеет крупный размер ячеек и металл быстро покидает зону дробления.

Рисунок 9 иллюстрирует принцип работы четырехроторного шредера.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

14

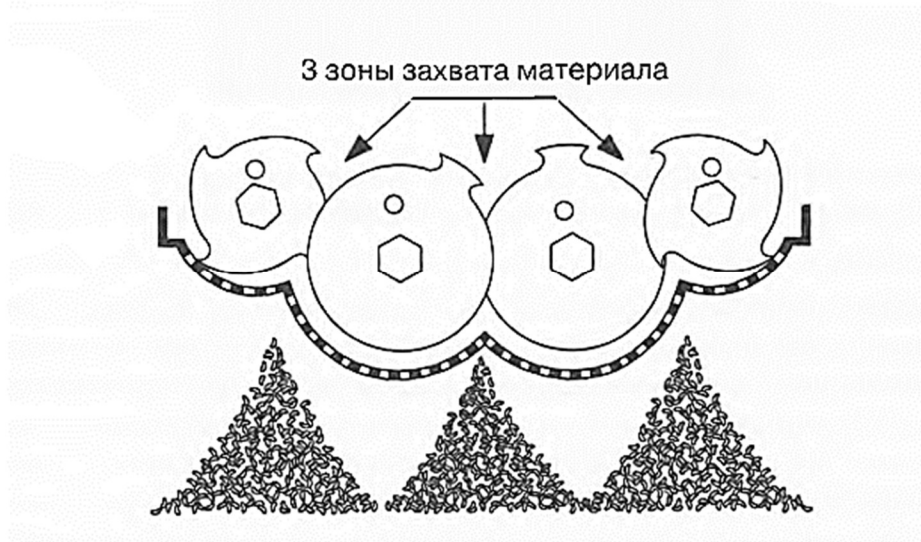


Рисунок 9 – Схема четырехроторного Шредера

Три зоны измельчения зацепляют материал из приемного бункера, в который попадает пластик. Под роторами расположена фракционная решетка. Промышленные шредеры оснащены мощными редукторами и двигателями, способными перерабатывать высокоупругие и прочные материалы, например, автомобильные покрышки. Эти шредеры имеют наборные роторы с индивидуальными приводами. В случае перегрузки какого-либо ротора включается обратный ход этого ротора. Производительность шредера зависит непосредственно от:

- от плотности, конфигурации и химического состава полимерного материала;
- характеристик ротора (роторов), например, ширины, вылета и количества режущих ножей;
- размера ячеек фракционной решетки.

В современной переработке пластмасс многороторным шредерам остается только следующее применение: предварительное измельчение полых крупногабаритных отходов типа баков, бочек и канистр, а также измельчение в очень крупную фракцию габаритных грязных отходов с целью дальнейшего отделения загрязнений перед основной дробилкой, чтобы сократить количество образующегося в процессе дробления абразива, попадающего в быстро вращающийся ротор дробилки.

б) Однороторные шредеры. Ротор таких шредеров оснащен съемными ножами (как правило прямоугольного сечения) размерами от 40 до 70 мм. Однороторные шредеры применяют дополнительный механизм прессования для большого прижима материалов к ротору с ножами [23]. Размер получаемой дробленки на однороторных шредерах обычно меньше, чем на многороторных и по своему размеру, так же она более однородна по размеру.

В сравнении с многороторными шредерами, однороторные имеют ряд существенных преимуществ, которые с успехом вытесняют своих старших собратьев, как более старую технологию:

- Однороторные шредеры имеют сменные ножи, в отличие от двух- и четырехроторных, на которых приходится менять целиком ротор или производить его ремонт, когда рвущие зубья тупятся; затраты на эксплуатацию однороторных шредеров существенно меньше, чем на многороторных.

- Однороторные шредеры более универсальны, так как не имеют ограничений в толщине перерабатываемого материала, как многороторные.

- В однороторных шредерах нагрузка на ротор и двигатель регулируется прижимным прессом, поэтому процесс дробления легко контролируется и перегрузки для ротора значительно более редкое явление.

- Однороторные шредеры в общем позволяют получить более мелкую и однородную фракцию.

На рисунке 10 изображен однороторный шредер.

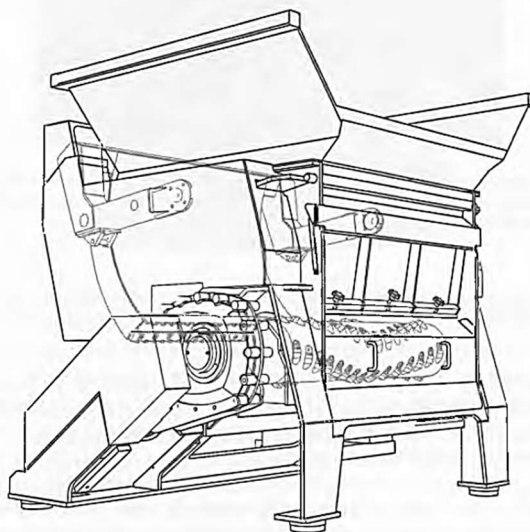


Рисунок 10 – Однороторный шредер

в) Роторные измельчители (дробилки). Одним из наиболее популярных видов измельчителей – это дробилки. Данный вид машин применяется как для переработки производственных, так и загрязненных отходов пластмасс (в том числе с полигонов и свалок). Данные дробилки имеют быстро вращающийся ротор с ножами (400-1000 об/мин) и стационарные ножи, между которыми и происходит дробление. Измельчители характеризуются количеством вращающихся ножей и от 2-х до 4-х стационарных ножей, в зависимости от поставленной задачи. Роторные (вращающиеся) ножи устанавливаются под небольшим углом к стационарным, чтобы уменьшить и распределить ударную нагрузку по всей длине ножа (косой срез). Малые зазоры между подвижными (роторами) и неподвижными (статорами) ножами 0,2-0,3 мм обеспечивают высокую производительность (рисунок 11). Чем меньше зазор между ножами дробилки, тем лучше качество получаемого материала, меньше пыли и меньше эксплуатационные затраты.

Роторные дробилки (например Rotoplex; Alpine), как правило, имеют зазор между вращающимися и стационарными ножами 0,2-0,3 мм. Малый зазор делает дробилки обеспечивает ее энергоэффективность и экономность. Дробилки Rotoplex имеют производительность до 9 т/ч и ширину ротора до 2500 мм. Дробилки с косым срезом ножей являются отличным инструментом измельчения пленок, независимо от их формата - лента, рукав, вырубка или пласти.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

16

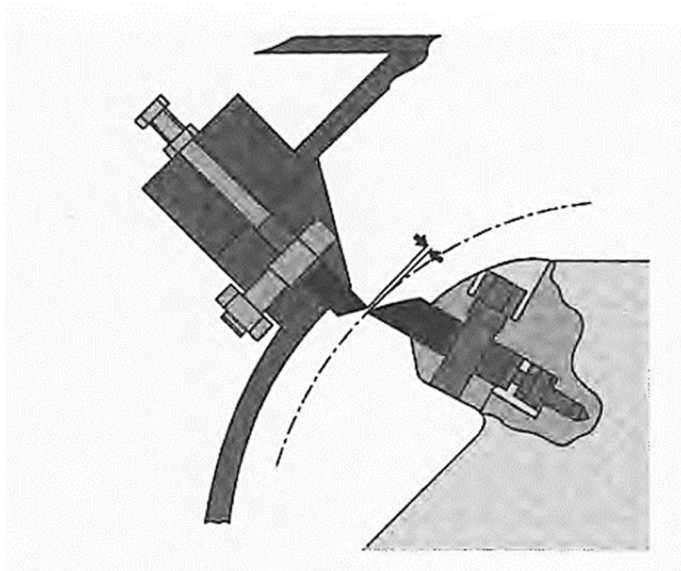


Рисунок 11 – Схема работы роторного измельчителя

Различные конструкции ножей на роторе могут быть применимы в зависимости от задачи (рисунок 12).

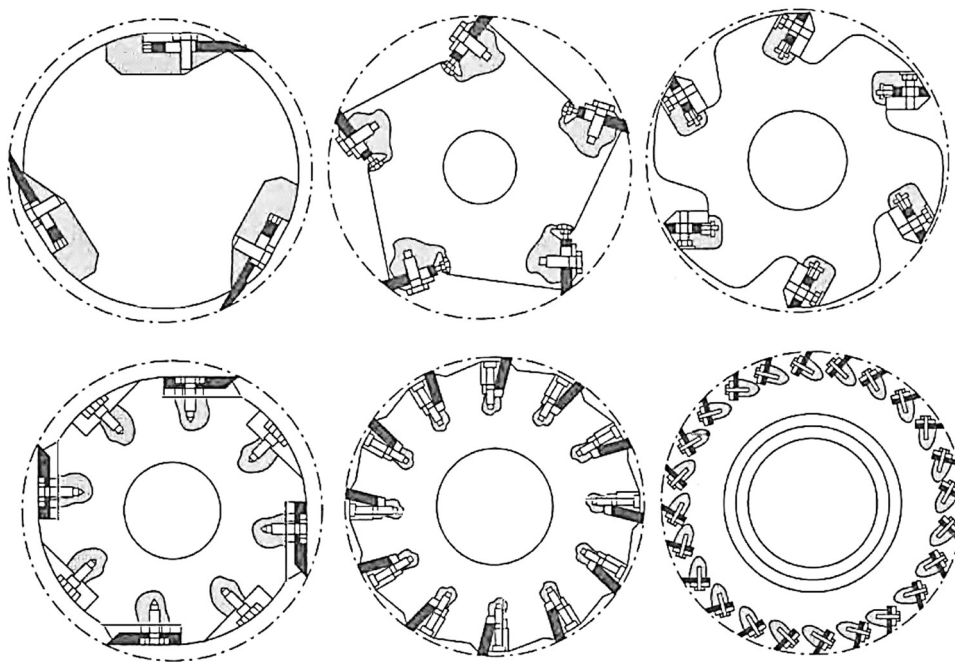


Рисунок 12 – Различные конфигурации ножей ротора

Для материалов с большой насыпной плотностью необходимо использовать ротор с большим количеством маленьких ножей, которые обеспечивают малый захват материала, чтобы предотвратить блокирование и остановку ротора.

Дробление с водой (мокрое или влажное дробление). Как следует из названия, мокрое дробление подразумевает подачу воды в камеру дробления, совмещая стадии дробления и мойки.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

17

Такие дробилки производятся почти всеми крупными фирмами-производителями. Вода охлаждает ножи и это помогает предотвратить вплавление частиц загрязнений в частично подплавившийся полимер. Кроме того, добавление воды существенно продляет срок службы ножей дробилки. Добавление воды и измельчение вызывают синергетический эффект на процесс мойки – так называемая фрикционная мойка. Также мокрое дробление позволяет предотвратить забивание ячеек фракционной решетки (сетки) дробилки. Дополнительный эффект мокрого дробления – предотвращение перегрева и термодеструкции полимерного материала. Хорошая заточка ножей очень важна для эффективного измельчения материала - особенно пленки.

г) Сдвиговая твердофазовая экструзия. Измельчение отходов пластмасс может осуществляться с использованием новой технологии, называемой сдвиговой твердофазовой экструзией (solid state shear extrusion, SSSE). В основе этого процесса лежит прием создания большей свободной поверхности за счет одновременного действия высокого давления и больших по величине сдвиговых напряжений [24]. Благодаря оптимизации трех наиболее важных параметров процесса давления, сдвиговых напряжений и температуры – твердый полимерный материал может непосредственно измельчаться, при этом в результате процесса можно получить мелкодисперсный порошок. Концепция этого метода была впервые предложена в 1935 г. П.В. Брайджемом из Гарвардского Университета. Было установлено, что при одновременном действии высокого давления и больших по величине сдвиговых напряжений при условии отсутствия нагревания образцы материала подвергаются пластическому течению.

Степень такого пластического течения, которая представляет собой уровень деформации материала, является практически не ограниченной. При пластическом течении (пластической деформации) материала в нем образуется сеть микротрещин. Такое образование микротрещин является следствием высвобождения энергии упругой деформации, накопленной материалом. Под действием высокого давления и больших по величине сдвиговых напряжений высвобождается подобная энергия упругой деформации, которая затрачивается на образование новой поверхности, что, в конечном счете, приводит к получению тонкодисперсного порошка [8]. Интересным является то, что подобный процесс может использоваться для измельчения дерева. Размер частиц древесной муки, полученной по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, составляет около 50 мкм, что приблизительно в 20 раз меньше, чем размер частиц обыкновенных опилок (древесной муки).

Технология сдвиговой твердофазной экструзии, которая иногда называется твердофазным упруго-деформационным измельчением, предполагает воздействие на полимер больших по величине сдвиговых напряжений и высокого давления в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися сонаправленно, при быстром отведении тепла из камеры, где происходит измельчение. Вследствие таких воздействий материал фактически не подвергается плавлению, а полимер измельчается до порошка с относительно одинаковым размером частиц. Было предложено использовать такой способ измельчения для переработки низкосортных смешанных полимерных отходов материалов с целью получения полезных смесей, не используя при этом компатибилизаторов, т. е. добавок, улучшающих совместимость компонентов смеси [25].

Таким образом, технология сдвиговой твердофазной экструзии представляет собой одностадийный процесс, используемый для переработки отходов пластмасс с целью получения однородного тонкодисперсного порошка с узким гранулометрическим составом. При использовании оптимальных параметров процесса в системе происходит самопроизвольная фрагментация (дробление) полимерных гранул, в результате чего получают частицы, размер которых меньше любого зазора в экструдере. Кроме того, подобная технология позволяет получать порошки с размером частиц от 2000 мкм до 20 мкм. Это означает, что технология пульверизационной твердофазной экструзии может использоваться для одновременной переработки шести типов наиболее распространенных пластмасс в общей массе отходов пластмассовой продукции, т. е. ПЭВП, ПЭНП, ПП, ПЭТ, ПС и ПВХ, при этом в результате процесса получают полезные и ценные порошкообразные продукты. Действительно, в некоторых случаях свойства составных смесей являются более предпочтительными, чем

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

характеристики вторичной пластмассы, полученной при переработке полимера одного типа (таблица 3).

Например, при осуществлении переработки смеси ПЭВП и ПЭТ (в соотношении 40:60) с использованием технологии сдвиговой твердофазной экструзии свойства отформованных испытательных образцов превосходят свойства образцов, отформованных из вторичного ПЭВП. Этот факт становится еще более интересным с учетом того, что ПЭВП и ПЭТ являются несмешиваемыми и несовместимыми полимерами. Смесь ПЭВП и ПЭТ, полученная по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, характеризуется значениями предела прочности при растяжении и ударной вязкости по Изоду (образцов с надрезом), составляющими 4100 фунт/дюйм² и 0,7 (фут-фунт)/дюйм² соответственно. При этом значения предела прочности при растяжении и ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом, изготовленных только из вторичного ПЭВП, составляют 2870 фунт/дюйм² и 0,5 (фут-фунт)/дюйм² соответственно. Поскольку в результате такого процесса измельчения могут получаться частицы очень маленького размера (менее 200 мкм), то можно предположить, что такая технология может использоваться при переработке различных смесей полимеров.

Таблица 3 - Основные физические свойства отходов пластмасс после использования технологии пульверизационной твердофазной экструзии [26]

Отсортированные полимеры	Механические свойства при растяжении			Ударная вязкость по Изоду (образцов с надрезом) (фут*фунт)/дюйм ²	Твердость по Шору (шкала D)	Температура тепловой дилатации (при давлении 66 фунт/дюйм ² , °F)
	Предел текучести, фунт/дюйм ²	Предел прочности и при растяжении фунт/дюйм ²	Относительное удлинение при разрыве, %			
ПЭВП	-	2870	7,5	0,5	63	140
ПЭНП	2060	-	60,0	0,7	57	122
ПП	4730	-	100,0	0,8	72	199
ПЭВП/ПЭНП, 46/60	-	2550	15,0	0,6	59	113
ПЭВП/ПП, 90/10	-	3480	12,0	0,4	65	145
ПЭВП/ВЭНП/ПП, 60/30/10	-	2970	9,0	0,4	64	136
ПЭВП/ВЭНП/ПЭТ, 30/30/40	-	2520	5,0	0,3	65	144
ПЭВП/ПЭТ, 40/60	-	4100	5,0	0,7	70	154
ПЭВП/ПЭНП/ПП/ПЭТ, 40/30/10/20	2710	-	10,0	0,3	65	138
ПЭВП/ПЭНП/ПП/ПЭТ/ПС/ПВХ 40/30/5/15/5/5	-	2390	6,0	0,3	63	149

В действительности результаты исследований, проведенных с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, подтвердили подобную теорию. Вследствие интенсивного разрушения связей в результате процесса сдвиговой твердофазной экструзии образуется большое количество реакционноспособных участков, которые и улучшают

совместимость разнородных, несмешиваемых пластмасс. Это может объяснить очень хорошие свойства смесей ПЭВП и ПЭТ, полученных по технологии сдвиговой твердофазной экструзии. Таким образом, технология сдвиговой твердофазной экструзии не только избавляет от необходимости сортировки смешанных отходов пластмасс, но также позволяет получать полезные и ценные смеси без использования компатибилизаторов.

Еще одним интересным свойством полимеров, полученных по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, состоит в том, что в результате процесса образуется очень однородный порошок, имеющий слабый пастельный оттенок. Напротив, при переработке смеси материалов методом обычной экструзии, как правило, получаемый порошок имеет грязновато-зеленый цвет или цвет «хаки». При формовании изделий в форме дисков методом литья под давлением из порошков, полученных по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, полученные изделия имеют однородный цвет, а также ровную и блестящую (глянцевую) поверхность. Напротив, поверхность образцов, сформованных из отходов материалов, измельченных с использованием более традиционной технологии (то есть непосредственно после сбора отходов), может иметь вид «мрамора» с темными или светлыми свиллями [25]. Кроме того, результаты микроскопического исследования тонкодисперсных порошков, полученных по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, указывает на то, что полученные образцы имеют глянцевую однородную поверхность, что является особенностью твердофазных сдвиговых процессов. При этом полимерные порошки, получаемые методом разрезания ножами, на своей поверхности имеют острые выступы. Еще одним преимуществом процесса сдвиговой твердофазной экструзии является то, что энергозатраты на его осуществление значительно ниже, чем при проведении обычного процесса повторного измельчения, поскольку в данном случае процесс измельчения является одностадийным [25].

Порошки, получаемые методом сдвиговой твердофазной экструзии полиолефинов, могут успешно использоваться при изготовлении изделий обычным методом ротационного формования. Кроме того, такие порошки могут также использоваться при производстве методом литья под давлением изделий со сложной геометрией поверхности. Смеси переработанных отходов полимеров, получаемые методом сдвиговой твердофазной экструзии, могут вводиться в состав первичных полимеров в количестве до 25%, при этом не происходит ухудшения механических свойств изделий или технологических свойств полимерной смеси. Несмотря на маленький пробег, в том числе не наблюдается эффекта сводообразования [27]. Порошки на основе смеси полиолефинов, получаемые по технологии сдвиговой твердофазной экструзии, характеризуются более высокими свойствами, чем обычные смеси измельченных полиолефинов. Например, значение ударной вязкости образцов с надрезом, изготовленных из смеси ПЭВП и ЛПЭНП (40:60), полученной методом сдвиговой твердофазной экструзии, превосходит значение ударной вязкости образцов с надрезом, изготовленных из обычных смесей гранулированного материала (для сравнения, в первом случае значение составляет 32 Дж/моль, а во втором - 22,6 Дж/моль) [27].

Оборудование для осуществления процесса сдвиговой твердофазной экструзии. Основным оборудованием для процесса сдвиговой твердофазной экструзии или упруго-деформационного измельчения является двухшнековый экструдер со шнеками, вращающимися в одном направлении, оснащенными сдвиговыми или смесительными элементами, установленными вдоль длины шнеков. Технология сдвиговой твердофазной экструзии не требует какой-либо серьезной модификации оборудования, однако конструкция шнеков должна быть изменена с учетом специфики определенного типа полимеров или их смесей. В частности, для осуществления процесса требуется оснащение шнеков большим количеством смесительных элементов по сравнению с обычными экструдерами [26]. Например, смеси отходов полимеров могут измельчаться с получением однородных порошков с использованием двухшнекового экструдера ZE-40 со шнеками, вращающимися в одном направлении (компания Verstoff Maschinenbau GmbH). Сдвиговые напряжения в таком экструдере вызывают увеличение температуры, для компенсации которой используется внешняя охлаждающая система, принцип работы которой основан на циркуляции холодной воды вокруг материального цилиндра

экструдера. Таким образом, разрезанные на фрагменты или крупнодисперсные пластмассовые пластинки уплотняются и измельчаются под действием давления, величина которого составляет примерно 0,25-0,30 МПа, и сдвиговых напряжений, при этом на протяжении всего процесса полимерный материал подвергается охлаждению до температуры 15-60 °С [25]. При этих условиях пластмассовые пластинки (хлопья) измельчаются до тонкодисперсного порошка либо, в некоторых случаях, до пластмассовой пыли. Геометрию и средний размер частиц измельченного вторичного полимера можно изменять путем модификации конфигурации элементов шнека и их расположения вдоль длины шнека, а также за счет изменения параметров процесса на стадии измельчения. Ключевым условием эффективного измельчения полимеров методом твердофазной экструзии является сбалансированность значений температуры полимера и в условиях действия больших по величине сдвиговых напряжений. Следует также отметить, что технология сдвиговой твердофазной экструзии до настоящего времени не получила широкого промышленного применения и требует проведения дополнительных исследований с целью выявления условий обеспечения высокой производительности процесса получения порошков.

Ниже в таблице 4 приведено сравнение вышеописанных методов измельчения.

Таблица 4 – Методы измельчения пластмасс

Метод	Преимущества	Недостатки	Применимость
Измельчение шредерами	Меньший износ ножей, меньший уровень шума, универсальность	Только для предварительного измельчения. Высокое энергопотребление	Широко применяются как предварительный этап измельчения
Роторное измельчение (дробление)	Высокая производительность, низкое энергопотребление	Высокий уровень шума. Частое обслуживание ножей ротора	Широко применяются для различных целей
Твердофазная экструзия	Переработка несортированных полимеров, получение материала с повышенными ФМП.	Модификация оборудования (активная система охлаждения, специальные шнеки)	Специфический метод. Мало распространён в промышленности.

1.2.1.3 Промывка

Важный этап во вторичной переработке бутылок из ПЭТ – удаление таких загрязнителей, как бумага, клей и загрязнения. Бумажные этикетки могут быть удалены с помощью воздушного разделения и промывки водой. Остаточный клей должен быть удален промывкой, так как даже количества на уровне следов материала могут придавать коричневатый окрас пластику, в то время как введшиеся частицы, такие как пыль, алюминий и бумага приводят к появлению неравномерности окраски и пятен. Чистый вторично переработанный ПЭТ наиболее ценен таким образом, критичной является возможность оставить цвет без каких-либо изменений. Вот почему хлопья вторично перерабатываемого материала обычно сортируются по цвету, чтобы удалить окрашенные включения. Системы разделения и промывки хлопьев ПЭТ описаны в литературе. Были запатентованы различные процессы для очистки ПЭТ, включая экстракцию в суперкритической жидкости, пропиленгликоле и различных растворителях. Использование пропиленгликоля в комбинации с высокой температурой и высоким вакуумом – многообещающий метод очистки ПЭТ.

Обычный процесс промывки и разделения ПЭТ известен как «влажный процесс». Влажный процесс включает:

- 1) гранулирование;

- 2) удаление бумаги и пластмассовой наклейки с помощью воздушных сепараторов;
- 3) промывка для удаления клея и садков;
- 4) отделение крышечек с помощью флотации;
- 5) отделение алюминия с помощью электростатических сепараторов.

а) Промывка водой. Промывка водой ПЭТ может совершаться в две стадии: сначала стадия промывки в горячей воде при 80 °С, затем холодной водой. Горячая вода обычно содержит 2% едкого натра и моющих средств. Этот двухстадийный процесс является предпочтительным, так как важно, чтобы в промытом ПЭТ не оставалось никаких остатков щелочных промывных агентов, таких как гидроксид натрия. Щелочные остатки могут катализировать гидролиз ПЭТ, заметно понижая характеристическую вязкость полимера во время переработки, и приводить к образованию карбоновых кислотных концевых групп цепи, которые могут впоследствии являться катализаторами гидролиза. Эти щелочные соединения могут оказаться включенными в гранулы ПЭТ, и, хотя вторично переработанный ПЭТ может казаться чистым и соответствовать техническим требованиям по характеристической вязкости, последующая экструзия приведет к быстрому разрыву цепи полимера и низким значениям характеристической вязкости пластика.

Следующей крайне важной стадией после водной промывки является сушка. ПЭТ должен быть осушен до содержания менее чем 0,002% воды, так как остаточная влажность вызывает гидролитическую деструкцию во время последующих высокотемпературных операций изготовления, таких как экструзия или термоформование.

Хотя в результате механической вторичной переработки ПЭТ с моющими средствами и промывки в щелочном растворе получается чистый пластик, его нельзя считать пригодным к применению в изделиях, состоящими в контакте с пищевыми продуктами, особенно в случае жидких пищевых продуктов.

Хотя для бутылок из ПЭТ обычной моющей средой является водный раствор 2-3% NaOH, для удаления клеев нужно применять специальные моющие средства. Например, компания Pure Tech (США) использует жидкость, состоящую из 0,25% полиэтиленгликоля в 45% водном растворе бромиды кальция.

Залогом успеха успешной промывки является тщательное перемешивание материала. Трение хлопьев друг о друга при отмывке стирает остатки клея с поверхности пластика. Таким образом, операция измельчения играет важную роль для успешного удаления клея, так как размер и форма частиц определяются, непосредственно, процессом измельчения.

б) Промывка растворителем. Промывка растворителем необходима, чтобы удалить клеи от наклеек, не растворяющиеся в обычной водной промывочной среде. Испытания показали, что тетрагидрофуран (ТГФ) – подходящий растворитель для удаления остатков клея с ПЭТ [28]. Также для этой цели подходит гексан и может быть предпочтителен по сравнению с ТГФ, так как он относительно нетоксичен; однако он огнеопасен. Полимерные хлопья обрабатываются ТГФ в экстракторе при 80 °С. Испытанные растворители показывают низкое остаточное содержание в полимере и имеют относительно низкую токсичность, позволяя легко обрабатывать осадок, получаемый в этом процессе. Эффективность ТГФ в очистке ПЭТ демонстрируется тем фактом, что получающиеся хлопья по внешнему виду бесцветны и блестящи [28]. Хорошая прозрачность вторично переработанного ПЭТ указывает на эффективность удаления клея.

Экстракторы с растворителями типа «твердое тело-жидкость» широко используются в промышленности для экстракции масел из семян масличных культур и, как было показано, эта технология может быть успешно перенесена на ПЭТ. Так как ТГФ образует с водой азеотроп [29], он может быть легко удален из полимера. Полимер обрабатывается в непрерывном экстракторе Кеннеди, работающем противоточным способом и содержащем закрытые экстракционные камеры, где каждое из отделений снабжено импеллером для перемещения полимера в противоток к потоку растворителя. Каждое из колес импеллера состоит из закрытой втулки (меньшая часть втулки частично погружена в растворитель) с четырьмя искривленными лопастями из перфорированного металла. Метод экстракции растворителем для вторичной переработки ПЭТ, основанный на этом принципе, был предложен Хьюзом и Де Грутом [28].

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

22

Клей, использованный на бутылках из ПЭТ, может быть или водорастворимым, или типа горячего расплава. Водной промывки достаточно, чтобы удалить водорастворимый клей, но, чтобы удалить клеи типа горячего расплава, необходима стадия промывки растворителем. Был исследован ряд растворителей для удаления клея, включая тетрахлорэтилен, гексан и уайтспирит. Процесс очистки ПЭТ тетрахлорэтиленом был запатентован [29], так как этот растворитель неогнеопасен, химически не воздействует на ПЭТ и может быть удален с помощью азеотропной сушки. Стадия промывки растворителем при 80 °С была рекомендована на основе данных равновесия твердое-жидкое. Уровень остаточного содержания тетрахлорэтилена после сушки в течение 1 ч при температуре 100 °С, 5 ч при 100 °С и 5 ч при 170 °С был 780, 61 и 10 частей на миллион, соответственно. Нужно отметить, однако, что промышленного использования растворителей для промывки ПЭТ при его вторичной переработке практически не существует по экономическим соображениям.

1.2.1.4 Свойства ПЭТ, восстановленного механическим способом

Различия в свойствах механически переработанного вторичного ПЭТ и первичного ПЭТ (таблица 5) могут быть приписаны, главным образом, дополнительной термической предыстории вторично перерабатываемого материала, в результате чего уменьшилась молекулярная масса, повысилось содержание карбоновых кислотных концевых групп, изменился цвет и уровень содержания ацетальдегида

Таблица 5 – Сравнение свойств исходного и механически переработанного вторичного ПЭТ

Свойства	Исходный ПЭТ	Вторичный ПЭТ
Характеристическая вязкость, дл/г	0,72-0,84	0,46-0,76
Цвет (желтизна)	0-1,5	0,4-4,0
T _m , °С (точка плавления)	244-254	247-253
Содержание СООН, экв./10 ⁶ г	11-26	22-32
Ацетальдегид	1,2-5,5	9,9-10,7

Дулио с сотрудниками [30] показал, что, в то время как исходный высушенный ПЭТ содержит примерно 0,9 % экстрагируемых олигомеров, это значение повышается до 1,8-3,0 % после переработки, в зависимости от ее условий. Высокие температуры, в том числе при переработке, приводят к заметному повышению образования олигомеров, присутствие которых может повлиять на обрабатываемость и конечные свойства продукта. Соединения с низкой молекулярной массой, экстрагируемые из вторично переработанного ПЭТ, были идентифицированы с использованием вакуумной обработки при 220 °С и жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД). Было найдено, что экстрагируемые вещества принадлежат, главным образом, к циклическим и линейным олигомерам со степенями полимеризации от 2 до 6. На рисунке 13 показана структура обычно получаемых олигомеров во вторично переработанном ПЭТ (n = 2-6). Нужно отметить, что эта работа не включала исследования контрольных исходных образцов и что условия, использованные в этом эксперименте, -злись чрезвычайными и отличались от действительных производственных условий переработки ПЭТ. Кроме того, циклические олигомеры практически нерастворимы в воде и уровни, приведенные выше, представляют образцы, полученные при использовании агрессивных растворителей и безводных растворителей, подобным веществам, присутствующим в пищевых продуктах.

Содержание циклических и линейных олигомеров в перерабатываемом ПЭТ является важным фактором, так как они могут диффундировать непосредственно в поверхность пленки и

волокна из ПЭТ и повлиять на их поверхностные свойства. Например, в случае волокна содержание циклических олигомеров необходимо поддерживать на уровне ниже 0,5 %масс., иначе они будут мешать процессам окрашивания и обработки.

Вакуумная обработка понижает общее содержание олигомеров ПЭТ в течение времени, так как во время полимеризации в твердом состоянии может происходить конверсия из кольца в линейную цепь. Повышенная температура переработки расплава и повышенное время пребывания при высокой температуре приводят к повышению размера и концентрации циклических олигомеров, образующихся вплоть до равновесной концентрации. Было найдено, что циклические тримеры (С3) являлись наиболее обычными олигомерами в образцах вторично переработанного ПЭТ, который обрабатывался при температурах около 270-310 °С, и достигали равновесной концентрации около 0,5 %масс.

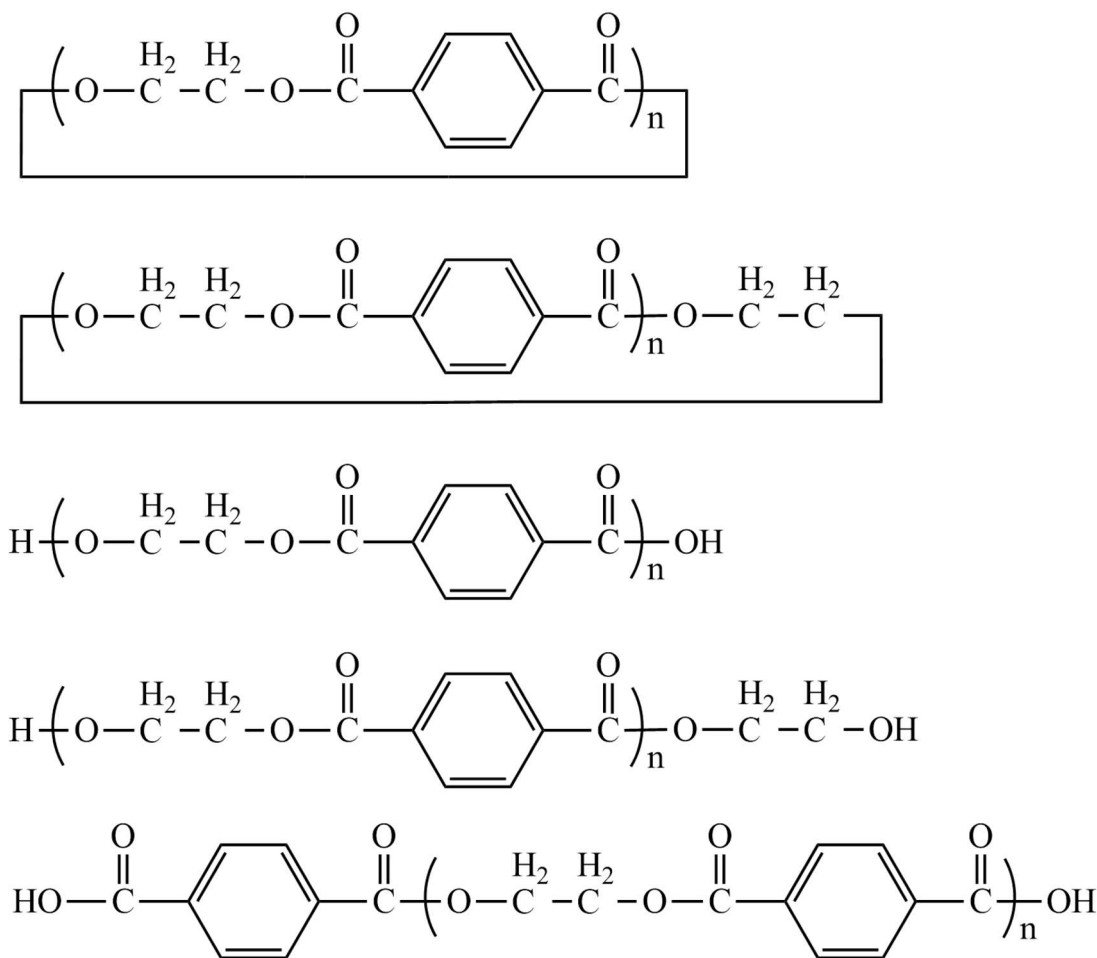


Рисунок 13 - Типичные циклические и линейные олигомерные продукты деструкции, образующиеся во время термической переработки ПЭТ

1.2.1.5 Области применения ПЭТ, восстановленного механическим способом

Рынки вторично переработанного ПЭТ можно разделить на два основных направления:

1) материал с относительно высокой молекулярной массой (характеристическая вязкость выше 0,65);

2) материал с меньшей молекулярной массой (характеристическая вязкость ниже 0,6).

Штапельное волокно. К штапельным относятся волокна длиной 5-150 мм с плотностью 1-200 денье. Традиционно вторично переработанный ПЭТ главным образом использовался для

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

24

волокон от 6 денье и выше, и эти волокна были обычно неокрашенными. В то время как рынки волокон с плотностью более 6 денье достаточно значимы, крупнейший рынок ПЭТ-волокна – волокна в пределах 1,5-3 денье, использующиеся в одежде и обмундировании [31]. В 1993 новая технология переработки внедрила вторично переработанный ПЭТ для получения намного более тонкого волокна (~3 денье) [31]. Это волокно на основе вторично переработанного ПЭТ было представлено на рынке фирмой Wellman. Эти волокна, требующие высокого качества, используют поток сырья в виде хлопьев ПЭТ с постоянной характеристической вязкостью около 0,70. Потенциально крупным рынком для вторично переработанного штапельного ПЭТ являются смешанные (двухкомпонентные) волокна.

Нити. Нити отличаются от штапельного волокна тем, что они продаются как непрерывное волокно, намотанное на бобины и по более высокой цене. Вторично переработанный ПЭТ в основном не применяется для получения нитей, так как следы загрязнителей могут вызывать разрыв нити. Необходима фильтрация расплава ПЭТ, чтобы обеспечить высокое качество такой пластмассы. В производстве химических волокон было использовано в 1994 году $11,4 \times 10^6$ т. ПЭТ (70% мирового производства), при этом бутылок только 2,5-10⁶ т. (или 16% мирового производства).

Нетканое полотно. Технологией спанбонд получают нетканое полотно, которое может быть использовано в качестве фильтров, абсорбентов, оборудования для кемпингов и т. п. Очищенный флекс из ПЭТ-бутылок сначала высушивается, кристаллизуется и поступает в экструдер. Расплав фильтруется и скручивается посредством крутильных насосов и крутильного оборудования. Собранные вместе волокна вытягиваются с помощью аэродинамических сопел. Для формирования ткани, собранные вместе волокна вытягиваются и распределяются на сетчатой ленте, к которой снизу прилагают сильный вакуум, с помощью которого потоком быстрого воздуха масса охлаждается и волокнистый материал сжимается в полотно. Полученная «ткань» непрерывно протягивается через оснастку, перфорируется и наматывается на вал. Последнее нововведение – применение нетканого полотна из ПЭТ-волокон в качестве наполнителя автомобильных сидений как пригодной ко вторичной переработке в расплаве замене обычной термореактивной полиуретановой пене [32]. Можно получить сиденья, полностью сделанные из полиэфира, масса которых меньше на 20-30%, и они легко перерабатываются вторично, как показано фирмой DuPont.

Волокна-наполнители. Такие волокна используются как наполнители или изоляционные материалы спортивных куртках, спальных мешках, подушках и матрацах. Эти изделия могут применять и окрашенные хлопья ПЭТ. Для этой задачи требуется ПЭТ с характеристической вязкостью в пределах 0,53-0,65 дл/г.

Ковры. Исползованная тара из ПЭТ широко применяются для изготовления ковров. Компания Image Industries использует около 60000 т вторично переработанного ПЭТ в год для изготовления ковровых покрытий. Относительно новое применение вторично переработанного высокомолекулярного ПЭТ – подложки ковров и ковровые плитки. Вторично переработанный ПЭТ смешивается в соотношении 1:8 со вторично переработанным ПЭНП и экструдируется в виде одноосной пленки, которая затем разрезается на узкие полоски и может быть сплетена в ткань.

Упаковочная лента. Упаковочная лента имеет высокую прочность, которая получена из ПЭТ с высокой характеристической вязкостью (более 0,80) и слабым загрязнением. Такой материал конкурирует со сталью и полипропиленом. Для ленты можно использовать зеленые или окрашенные бутылки из ПЭТ.

Листы. Было показано, что вторично переработанный ПЭТ из бутылок из-под жидких продуктов питания подходит для получения термоформованных упаковочных подложек с хорошим внешним глянцем, высокой ударной прочностью и прочностью на растяжение [33]. Термоформованную складную упаковку для фотоаппаратов Polaroid получают из ПЭТ-листов с большой долей вторично переработанного материала. Листы из ПЭТ – растущий рынок для вторично переработанного ПЭТ, в частности, в США. Фирма Wellman получила письмо от Управления по контролю за продуктами и лекарствами (FDA, США), в котором указано, что

Управление не имеет никаких возражений на использование 100% вторично переработанного ПЭТ в термоформованных емкостях для контакта с определенными пищевыми продуктами. Листы из вторично переработанного ПЭТ от использованных пластиковых бутылок из-под безалкогольных напитков могут также быть термоформованы в емкости для моющих средств, которые не так давноредавно применяла фирма Procter&Gamble.

Пленка. Пленка из ПЭТ, содержащая вторично переработанный ПЭТ, доступна под торговой маркой ESO (ICI Films). Пленка ESO 813G содержит 25% вторично переработанного ПЭТ и получила от Управления по контролю за продуктами и лекарствами (США) разрешение на использование материала в контакте с пищевыми продуктами.

Совместная экструзия – многослойная пленка. Термоформованные упаковочные подложки с высоким содержанием вторично переработанного ПЭТ между двумя слоями первичного ПЭТ, в настоящее время получили широкое распространение.

Тара для непищевых продуктов. Однослойные бутылки из ПЭТ – одно из направлений, где может использоваться 100% вторичный ПЭТ в зависимости от его качества, или он может смешиваться с первичной пластмассой. Их используют в качестве тары для моющих средств или хозяйственно-бытовых продуктов, и эти емкости часто окрашены в различные цвета. В виду того, что в этой области применения ПЭТ конкурирует с ПВХ и ПЭВП, этот рынок очень чувствителен к цене.

Литье под давлением. Неусиленный вторичный ПЭТ не получил большой популярности в качестве пластмассы для литья под давлением, потому что он медленно кристаллизуется и имеет тенденцию становиться хрупким после отпуска - нагрева пластиковой детали в инертной среде до температуры эластичности (несколько ниже температуры плавления) с последующим медленным охлаждением. В условиях быстрого охлаждения, наблюдающихся обычно при литье под давлением, стандартный немодифицированный вторичный переработанный ПЭТ не кристаллизуется до какой-либо приемлемой степени, а отсюда сформованные изделия являются, по большей части, аморфными [34]. Поэтому вторично переработанный ПЭТ может быть сформован без проблем только при относительно низких температурах формы (например, 20-38 °С). Однако последующий отпуск при температурах выше температуры стеклования (например, 150 °С) индуцирует заметное повышение кристалличности и связанное с этим снижение пластичности (что отражается в резком падении прочности на растяжение) [34]. Необходимо подчеркнуть, когда любой ПЭТ кристаллизуется в ненапряженном свободном состоянии, образуются крупные сферолиты. Такие сферолиты могут привести к повышению хрупкости у формованных деталей. Успешное практическое решение этой проблемы состоит в том, чтобы отливать детали с тонкими стенками и быстро охлаждать их, чтобы подавить рост сферолитов.

Смешение ПЭТ с термореактивными полимерами может эффективно сделать его жестким, предотвращая растрескивание после кристаллизации. Было установлено, что смешение вторично переработанного ПЭТ с сильнодействующим модификатором, таким как этилен-этилацетат-глицидилметакрилат, в соотношении 72:20:8 (Elf Atochem), значительно повышает жесткость отлитого образца даже после отпуска [34]. Сильнодействующие модификаторы, внедряющие функциональные группы типа глицидил (т. е. эпоксидные группы), подвергаются прививке в фазе расплава к концевым карбоксильным группам ПЭТ. Полагают, что они затем меняют строение и деформационное поведение ПЭТ, способствуя повышению его жесткости. Такие эпокси-функционализированные этиленовые сополимеры могут быть использованы во вторично переработанном ПЭТ в качестве добавки в количестве до 25 %масс., чтобы получить смеси с очень высоким значением ударной прочности по Изоду и высокими удлинениями при разрыве даже после отпуска.

Крупные емкости. Вторичный ПЭТ может быть применен для производства литьем под давлением пластиковых поддонов. Так как у ПЭТ более высокий модуль изгиба, чем у полиолефинов, высота штабеля несущих нагрузку литьевых изделий, таких как поддоны, может быть повышена по сравнению с изделиями из полиэтилена. Более того, у ПЭТ приблизительно в два раза большая прочность на изгиб, чем у ПЭВП. Для производства поддонов из ПЭТ используют процесс, разработанный фирмой Remaplan. запатентованные модификаторы, такие

как ParaloidEXL (Rohm & Haas), добавленные к крошке ПЭТ, снижают хрупкость ПЭТ без заметного влияния на его гибкость. Процесс включает подачу крошки из бутылок вместе с модификатором в барабан шредера, который режет и подогревает материал. Горячий материал подается посредством запатентованного накопителя в экструдер, подсоединенный к горизонтальной литьевой или компрессионной машине.

Конструкционные пластмассы. Вторичный ПЭТ можно модифицировать введением наполнителей, таких как стекловолокно, и литьем под давлением получать детали для автомобильной; хозяйственно-бытовой и компьютерной областей применения, такие как корпуса кондиционеров, бытовых приборов и некоторую мебель. Чтобы удовлетворить требованиям этого рынка, необходим высококачественный флекс. Так как изделия в этих областях применения часто сильно наполнены пигментами и наполнителями, допускается использование бутылок из ПЭТ с зеленым оттенком.

Фирма DuPont производит ряд на 100% вторичных промышленных пластмасс на основе ПЭТ под маркой Rynite. К типичным областям их применения относятся внешние детали корпуса автомобиля, соединительные детали фар, конструктивные детали корпуса и рамы. Использованный ПЭТ меньшей стоимости также доступен под торговым наименованием Nupet (DuPont), который производится с использованием вторичных потребительских и промышленных ресурсов, таких как рентгеновская и печатная пленка. Фирма Allied Signal также представила на рынок 100% вторично переработанный ПЭТ Petra, который может быть использован в деталях автомобилей, оборудовании для садовой и дачной техники, и в энергетике.

Конструкционные полимеры могут также быть получены из смеси вторично переработанного ПЭТ с поликарбонатом (переработанного из бутылок для воды). Эти смеси объединяют пластичность и жесткость поликарбоната с сопротивлением растворителям ПЭТ с получением материала со свойствами, близким к свойствам ABS пластика. В этих сортах может также находиться сильнодействующий модификатор (например, этилен-этилацетат-глицидилметакрилат), чтобы повысить сопротивление парам после отпуска. Промышленные смеси 50%-ного вторично переработанного ПЭТ и 50%-ного поликарбоната недавно стали применяться для производства колпаков автомобильных колес.

Применение переработанного ПЭТ в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами. Получить одобрение на использование вторично переработанного ПЭТ в контакте с пищевыми продуктами стоило больших усилий, потому что в отличие от ПЭВП существует не так много областей применения ПЭТ-бутылок для непищевых продуктов.

В 1992 г. Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарств (США) подготовило руководство, затрагивающего области использования вторичных пластиков для контакта с пищевыми продуктами. Процессы вторичной переработки были поделены на три ранга: первый – вторичная переработка таких материалов, как промышленная крошка, не имевшая никакого контакта с бытовым потребителем, второй – вторичная переработка, которая включает механическую переработку использованных пластмасс, и третий – вторичная переработка, которая включает химическую деполимеризацию.

В 1991 году, фирма Hoechst Celanese получила первое письмо о том, что у Управления нет никаких возражений на применение вторичного ПЭТ в контакте с пищевыми продуктами. Также, в 1991 г. фирма Coca-Cola внедрила ПЭТ для бутылок с безалкогольными напитками, содержащий вторично переработанный ПЭТ Фирмы Shell Chemical и Eastman Chemical также в 1991 году письменно получили подтверждение, что у FDA нет никаких возражений на третично переработанный ПЭТ.

Одним из первых изделий из вторично переработанного ПЭТ одобрение от FDA получила трехслойная закрывающаяся упаковка с изолированным слоем вторичного ПЭТ, переработанного механически. FDA требует, чтобы слой первичного ПЭТ имел толщину, по крайней мере, 25 мкм для предотвращения миграции вредных веществ из вторичного ПЭТ. Это письмо с разрешением на использование относится только к контакту с пищевыми продуктами длительностью менее двух недель при комнатной или более низкой температуре [35]. После этого были одобрены бутылки для фруктовых соков и кетчупа, изготовленные из пятислойного

										Лист
										27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

полуфабриката, содержащего первичный ПЭТ, этиленвиниловый спирт (ЭВС), вторично переработанный ПЭТ, ЭВС и исходный ПЭТ. ЭВС обеспечивает создание кислородного барьера и полностью инкапсулирует вторичный ПЭТ. Кроме того, было одобрено использование многослойных бутылок с внедренным вторичным ПЭТ со слоем первичного полимера толщиной 25 мкм между вторичным ПЭТ и пищевым продуктом для кислых пищевых продуктов, продуктов на водной основе и с низкой кислотностью. В частности, письмо с разрешением «нет никаких возражений» было выдано на пластмассу из вторичного, механически переработанного ПЭТ, получаемую в процессе Supercycle (Johnson Controls). Так как было показано, что однократная промывка даже раствором NaOH неэффективна для удаления химических загрязнителей из ПЭТ [36], процесс Supercycle сочетает промывку при высокой температуре и вакуумную обработку.

Коэффициенты диффузии загрязнителей. Специалисты FDA провели масштабные работы по моделированию диффузии загрязнителей из вторично переработанного ПЭТ в пищевые продукты. Они выяснили, что загрязненность, относящаяся к миграции, можно установить теоретически, если известны коэффициенты диффузии органических загрязнителей [37]. Были определены коэффициенты диффузии наиболее вероятных загрязнителей вторичного ПЭТ, (например, бензин, масло и инсектицид малатион) и было обнаружено, что они очень низкие. На практике содержание ни одного из испытанных загрязнителей не превысило порог загрязненности пищевых продуктов, находившихся в прямом контакте с емкостью из 100% вторичного ПЭТ в течение полугода при окружающей температуре [38].

Испытания (искусственная загрязненность). Чтобы понять, остаются ли нетоксические загрязнители после процесса вторичной переработки, поток сырья из ПЭТ (бутылки или хлопья) насыщался испытуемым веществом в течение двух недель при температуре 40 °С. Затем материал обрабатывался и анализировался на наличие следов этого загрязнителя [39].

В случае третичной переработки в реактор деполимеризации может быть добавлено 0,1% загрязнителя на единицу массы хлопьев [39]. Модельный загрязнитель выбирался из каждой следующей категории: летучие полярные вещества, полярные нелетучие вещества, неполярные нелетучие вещества и летучие неполярные вещества. Протокол этой проверки очень строгий и сильно ориентирован на потребителя с точки зрения безопасности. По этой причине: 1) 100% полимерных материалов, подвергнутых этим испытаниям, было загрязнено (хотя в действительности пропорция использованных бутылок из ПЭТ с загрязнителями бывает значительно ниже, 1 к 10000); 2) чистые растворы, которые использовались как загрязнители, были обычно более концентрированными, чем их промышленные концентрации, которые могли храниться потребителем; 3) сделано допущение, что конечное изделие содержит 100% вторично переработанного полимера [39].

Этот протокол требовал, чтобы перед вторичной переработкой хлопья ПЭТ дозировались с каждым из загрязнителей, показанным в таблице 6, до уровня 1000 частей на миллион (0,1%). Требовалось, чтобы остаточный уровень каждого загрязнителя в ПЭТ после вторичной переработки был меньше, чем 0,0000043%, для возможного попадания в пищу на уровне 1 части на миллион, что соответствует фактору разбавления в 2325 раз.

Таблица 6 - Опытные загрязнители, умышленно введенные в хлопья ПЭТ, как указывалось в протоколе испытания FDA для контакта с пищевыми продуктами, для того чтобы утвердить процесс вторичной переработки ПЭТ [39]

Категория	Вещества	
	Токсичные	Нетоксичные
1	2	3
Проникающие в ПЭТ, полярные, летучие	Хлороформ	1,1,1-трихлорэтан

Продолжение таблицы 6

1	2	3
Полярные, нелетучие	Диазинон	Бензофенон
Неполярные, нелетучие	Линдан	S.E.P.
Неполярные, летучие	Толуол	Толуол
Органометаллические	Двунатриевый монометиларсонат (гербицид)	Цинк стеарат, этилгаксонат меди
Примечание – Линдан – гамма-бензолгексахлорид; диазинон – тиофосфорная кислота, 2-изопропил-4-метил-6-пиримидил диэтиловый сложный эфир (Ciba); S.E.P. обозначает смесь сквалана (C ₃₀ H ₆₂) с эйкозаном (C ₂₀ H ₄₂) и фенилдеканом; «токсичные» и «нетоксичные» обозначают относительные признаки		

Таблица 7 - Хронология выдачи решений «нет возражений» FDA на применение вторично переработанного ПЭТ для контакта с пищевыми продуктами

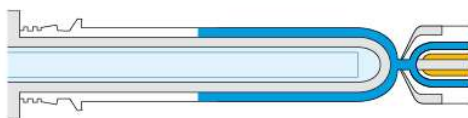
Год	Процесс	Компания
1991	Трехслойный тип раковин	Ultra-Pac
1991	Метанолиз/Гликолиз	Eastman, Shell (Goodyear), Hoechst
1993	Многослойные бутылки	Continental PET Technologies
1994	Supercycle	Johnson Controls Inc

Первое изделие, применяющее вторичный ПЭТ, которое получило одобрение, было трехслойной термоформованной закрывающейся упаковкой, в которой вторично переработанный материал был заключен между барьерными слоями первичного ПЭТ.

Получение многослойных изделий. Процесс получения многослойных изделий заключается во внедрении слоя использованного ПЭТ между двумя слоями первичной пластмассы. Миграция в пищевые продукты любого загрязнения, которое может присутствовать в пластике даже после очистки вторичного материала, как было показано на основе данных, утвержденных различными регулирующими ведомствами, является незначительной [37]. Миграция органических соединений в ПЭТ очень низка и, более того, скорость повторной миграции из вторичного ПЭТ очень невелика (часть общей скорости миграции). Так, эта величина существенно ниже среднего ежедневного допустимого количества, как указывалось FDA. Это происходит благодаря тому, что не только скорость и степень миграции загрязнителей очень низки, но также и из-за того, что барьер из исходного полимера является дополнительной преградой для миграции загрязнителя.

Бутылки с содержанием до 25 % масс. вторичного ПЭТ изготавливаются способом совмещенного литья преформ. Вторично переработанный ПЭТ полностью инкапсулируется первичным ПЭТ, как показано на рисунок 14.

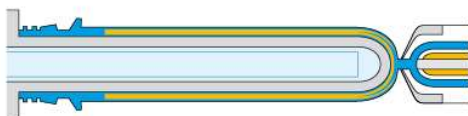
1. STEP: PET



2. STEP: PET/BARRIER



3. STEP: SEALING OFF



1 – сначала отмеренная порция исходного ПЭТ впрыскивается в полость пресс-формы для формирования слоя на охлаждаемой поверхности формы; 2 – затем экструдер впрыскивает вторично переработанный ПЭТ, который течет между охлажденными поверхностями; 3 – затем конечный впрыск первичного ПЭТ завершает заполнение полости и гарантирует, что новый цикл литья начнется с первичного материала

Рисунок 14 - Стадии, включенные в процесс получения многослойного полуфабриката из ПЭТ, содержащего 40-50 %масс. вторично переработанного ПЭТ в качестве промежуточного слоя

В этом процессе слои исходного первичного ПЭТ и вторично переработанного ПЭТ не смешиваются, потому что ПЭТ имеет высокую вязкость расплава.

Основой многослойного процесса является производство многослойной преформы методом совместного литья через концентрические сопла с помощью одновременного или последовательного литья, или путем последовательного литья через то же самое сопло.

Сначала отмеренная порция первичного ПЭТ впрыскивается в полость пресс-формы, образуя слой на охлаждаемой поверхности литьевой формы, тем самым создавая функциональный барьер. В последующем цикле литья вторично переработанный ПЭТ, который поступает из второго экструдера (обычно 40-50% от массы преформы), растекается между остывшими поверхностями и выталкивает оставшийся материал перед собой. Последняя заливка первичного ПЭТ завершает заполнение полости и гарантирует, что следующий цикл литья начнется с первичного материала. Успешное литье многослойной преформы в основном зависит от объема вторичного ПЭТ, который должен быть внедрен между слоями первичного полимера [40]. Чтобы проверить, что произошла полная инкапсуляция вторичного ПЭТ, осуществляется лазерное сканирование литьевого формованного полуфабриката, прежде чем он вынимается из пресс-формы.

FDA указывало, что минимальная толщина барьера из первичного ПЭТ, находящегося в контакте с содержимым бутылок должна быть 0,025 мм. Обычно производители бутылок используют в процессе изготовления многослойных изделий гораздо большую толщину барьера. Например, точка минимальной толщины (находящаяся непосредственно напротив литьевой точки) обычно в восемь раз превышает указанное минимальное значение.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

30

Для того чтобы вторичный, механически переработанный ПЭТ был одобрен для использования в многослойных бутылках, была выполнена обширная проверка. Вторично переработанный ПЭТ сначала был подвергнут испытанию четырьмя загрязнителями по 100 частей на миллион каждого из типов, указанных FDA. Были испытаны два типа бутылок: многослойные бутылки, сделанные из 100% ПЭТ и многослойные бутылки с центральным слоем из вторично переработанного ПЭТ. Было найдено, что после 12 суток при 50 °С, 0,177 мг/мл загрязнителей мигрировало из монослойных бутылок в экспериментальный пищевой продукт. Многослойные бутылки, в свою очередь, не показали никакого уровня миграции, способного быть обнаруженным, ниже предела обнаружения 0,01 мг/мл [41].

Качество многослойных бутылок также сильно зависит от качества использованного вторичного ПЭТ. Загрязнение алюминием или окрашенным ПЭТ может привести к изменению цвета конечных бутылок. Другие проблемы могут включать захваченные частицы и черные точки в стенках бутылок, и засорение время от времени литьевого сопла. При изготовлении многослойных изделий могут использоваться непосредственно хлопья, таким образом исключая необходимость подвергать ПЭТ другим тепловым воздействиям. Однако использование хлопьев вместо гранул ПЭТ означает, что необходима модификация оборудования для сушки и транспортировки, так как поток хлопьев отличается от потока гранул. Кроме того, необходимо устанавливать на экструдер дополнительное оборудование для фильтрации расплава, чтобы отфильтровывать загрязнения микрочастицами.

Преимущества:

- Основное преимущество совместной литьевой технологии заключается в том, что в ней осуществляется заметная экономия материала по стоимости, полученной за счет использования вторичного механически переработанного ПЭТ вместо вторичного химически переработанного ПЭТ для применения в контакте с пищевыми продуктами.

- Процесс многослойного литья может использовать хлопья вместо гранул; таким образом на ПЭТ производится только одно тепловое воздействие.

Недостатки:

Необходима перенастройка инжекторного сопла для литья преформ, что требует заметных капиталовложений. Другим вариантом изготовления многослойных бутылок с применением вторично переработанного ПЭТ, который получил разрешение на контакт с пищевыми продуктами, является наслаивание внутреннего слоя из исходного ПЭТ к промежуточному слою из барьерной пластмассы. Вторично переработанный ПЭТ используется в качестве внешнего слоя. Этот процесс включает на первой стадии совместное экспедирование ПЭТ с барьерной пластмассой, такой как полиэтиленафталят (ПЭН), с листы, термоформование листа в преформу, и затем литье под давлением вокруг него внешнего слоя из вторичного ПЭТ. Эти бутылки могут быть сделаны с применением 80% вторично переработанного полимера в сравнении с содержанием до 50% вторично переработанного полимера в бутылках, в которые вторично переработанный ПЭТ заключен между двумя слоями первичного ПЭТ.

Процесс промывки SuperCycle. Процесс Supercycle (компании Johnson Controls) включает высокоинтенсивную промывку при высоких температурах для получения пластмасс, пригодных для контакта с пищевыми продуктами. Такая промывка более экономична и требует значительно меньших капиталовложений, чем получение многослойных изделий. Процесс сочетает интенсивную промывку при высоких температурах (250 °С), высокое давление и длительное время пребывания под вакуумом в присутствии катализаторов, затем идет фильтрация расплава. Это единственный процесс без деполимеризации вторичного ПЭТ, который получил от FDA ответ «никаких возражений» к прямому контакту с пищевыми продуктами. Подразумевается, что полученный продукт может быть использован для производства бутылок, которые сравнимы по качеству с исходными емкостями.

В таблице 8 показано, что хотя бутылки, сделанные из ПЭТ, переработанного методом Supercycle, проявляют несколько худшие механические свойства, чем исходный ПЭТ, их действительные свойства все еще находятся в приемлемых пределах, указанных в технических требованиях.

										Лист
										31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТПЖА.703253.458 ПЗ					

Таблица 8 – Сравнение свойств ПЭТ, полученного методом Supercycle с первичным бутылочным ПЭТ (данные Johnson Controls Corp.)

Свойства	Исходные бутылки	Бутылки с 25% Supercycle
Давление при разрыве, МПа	1,48	1,43
Предельная нагрузка, кг	35,20	34,60
Давление, инициирующее растрескивание, МПа	0,66	0,63
Скорость пропускания С O 2, см3/сутки	13,70	13,20
Концентрация ацетальдегида, мг/л	3,70	3,00

Интересно отметить, что процесс Supercycle приводит к меньшему содержанию ацетальдегида в ПЭТ, чем в исходном ПЭТ, что можно приписать обработке вакуумом, при которой ацетальдегид улетучивается. В этом процессе любые загрязнения практически разлагаются за счет тепла на низкомолекулярные безвредные вещества. Процесс использует запатентованную технологию с тандемом экструдеров с вакуумным отсосом на одном или обоих экструдерах для того, чтобы отводить летучие вещества, такие как растворители, которые проникли в материал, остатки органических пестицидов и ацетальдегид. Стадия сдвоенной экструзии повышает стоимость вторично переработанного материала примерно на 22 цента/кг. Твердые частицы, такие как грязь и сор, удаляются при тонкой фильтрации расплава.

Преимущества процесса Supercycle. Нет необходимости в какой-либо перенастройке литьевого сопла пресс-форм в отличие от концепции изготовления многослойных изделий из ПЭТ.

Недостатки. Наблюдается некоторое снижение потребительских свойств бутылок.

1.2.2 Химический метод (хемолиз)

Химическая переработка (или третичная переработка) ПЭТ дает возможность удалить любой загрязнитель, даже прикрепленный к полимерной цепи, путем очистки мономеров и олигомеров. Химическая вторичная переработка может отображена на рисунке 15.

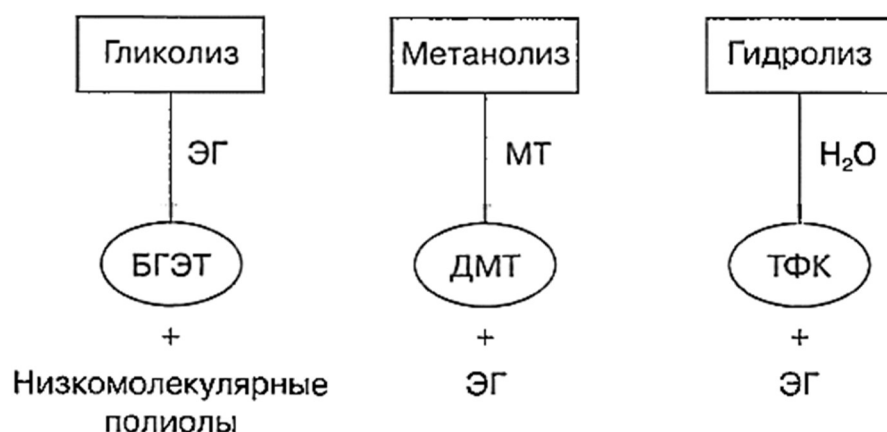


Рисунок 15 - Упрощенный обзор основных методов хемолиза ПЭТ. ДМТ – диметилтерефталат; ТФК – терефталевая кислота; БГЭТ – бис-(гидроксиэтил)-терефталат; ЭГ – этиленгликоль; МТ – метанол

Данная схема обобщает основные реакции хемолиза, которые применяют при вторичной переработке ПЭТ, в то время как рисунок 16 иллюстрирует структуры основных продуктов хемолиза, которые могут быть применены в качестве сырьевых продуктов в производстве нового ПЭТ. Химические агенты, которые могут быть применены для деполимеризации ПЭТ, включают: воду (гидролиз), метанол (метанолиз), этиленгликоль или диэтиленгликоль (гликолиз) и бутандиол (диолиз). Для стимуляции гидролиза или сложноэфирных взаимнообменов обычно применяются катализаторы типа оснований. После деполимеризации мономеры и/или олигомеры восстанавливаются, иногда очищаются с помощью вакуумной дистилляции и вновь полимеризуются с этиленгликолем, чтобы получить исходный ПЭТ.

Основными процессами деполимеризации, которые приобрели большое промышленное значение, являются гликолиз и метанолиз. Однако были широко исследованы и другие методы, такие как гидролиз и аминализ. Суммарно все эти процессы вторичной химической переработки получили название хемолиз. Выбор наиболее подходящей технологии вторичной переработки зависит от качества доступного потока сырья и требуемого типа конечных продуктов. Различные способы химической вторичной переработки ПЭТ практически различаются чистотой и стабильностью производимых промежуточных продуктов. Таблица 9 суммирует способы восстановления, дающие различный уровень загрязненности сырьевого потока.

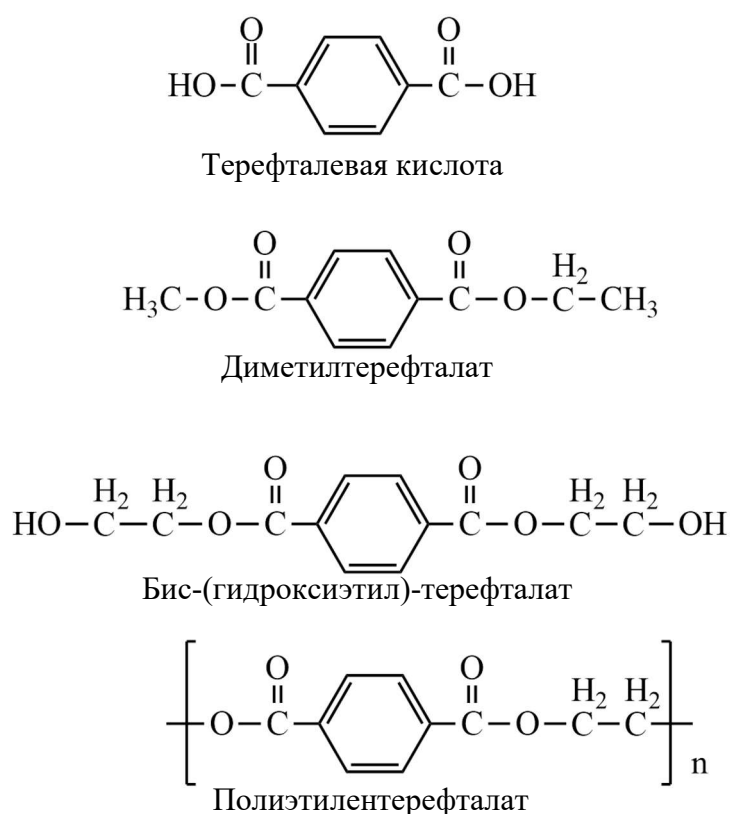


Рисунок 16 - Структуры соединений, полученных при деполимеризации ПЭТ

Практически гликолиз включает внедрение этиленгликоля в цепь ПЭТ с получением промежуточного мономера, БГЭТ. Если БГЭТ трансэтерифицируется с метанолом с получением ДМТ и этиленгликоля, этот способ известен как метанолиз. В случае гидролиза ПЭТ деполимеризуется до терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля.

Таблица 9 - Способы вторичной переработки ПЭТ в замкнутом цикле

Процесс	Качество сырьевого потока	Промежуточные продукты	Капиталовложения	Себестоимость изготовления
Гликолиз	Высокое	Олигомеры	Большие	Высокая
Частичный гликолиз	Низкое	Терефталевая кислота	Очень большие	Очень высокая
Метанолиз	Низкое	Диметилфталат + этиленгликоль	Очень большие	Очень высокая
Гибридный хемолиз	Низкое	Диметилфталат + этиленгликоль	Очень большие	Очень высокая
Многослойное литье	Высокое	Хлопья полимера	Большие	Средняя
Supercycle	Высокое	Гранулы полимера	Средние	Средняя

Примечание – Сырьевой поток низкого качества состоит из окрашенных и запачканных бутылок из ПЭТ, в то время как высококачественный поток сырья должен быть из чистых отсортированных бутылок

Недостатки хемолиза.

1) Хотя материал может быть использован в контакте с пищевыми продуктами, нет никаких экономических стимулов для использования, химически вторично переработанного ПЭТ, если он будет дороже первичного ПЭТ. Относительная стоимость зависит от стоимости сырьевого материала, капитальных вложений и объема производства.

2) Вторично переработанный ПЭТ содержит ряд сомономеров кроме терефталевой кислоты и этиленгликоля, что повышает химическую гетерогенность вторично переработанного материала.

3) Так как вторичная переработка ПЭТ химическими методами не была способна производить промежуточные продукты с экономически конкурентноспособными ценами, они, главным образом, используются для того, чтобы соответствовать законодательству, которое призывает указывать минимальное содержание вторично переработанного материала.

4) Было подсчитано, что оборудование для деполимеризации ПЭТ, чтобы стать экономически эффективным, должно иметь минимальную производительность порядка $1,5 \times 10^4$ т/год. Конкретная минимальная производительность зависит от используемой технологии.

1.2.2.1 Гликолиз

Гликолиз ПЭТ был первой технологией, получившей патент в 1965 г. [42]. В конце 1980-х годов был опубликован ряд последующих патентов на гликолиз ПЭТ [43–45]. Влияние переменных факторов на скорость гликолиза ПЭТ было детально изучено в исследованиях Vaidya [46, 47] и Valiga [48]. Кинетика гликолитической деполимеризации ПЭТ была изучена при температурах в пределах 190-240 °С и было сделано заключение, что гликолиз является реакцией второго порядка по отношению к этиленгликолю и что этиленгликоль в реакции гликолиза действует и как реагент, и как катализатор. Было найдено, что соединения цинка также обладают каталитическим эффектом на реакцию гликолиза ПЭТ при температурах ниже 245 °С [48]. Гликолиз хлопьев ПЭТ выполняется под давлением при температурах порядка 180-220 °С с получением БГЭТ и олигомеров. Реакции гликолиза обычно выполняются под защитным слоем инертного газа (например N₂) для предотвращения окисления получаемых полиолов.

Гликолиз ПЭТ, в действительности, выдает «истинные» мономеры полиэфирной конденсации, а именно БГЭТ, наряду с соответствующими олигомерами (с n = 2-10) (рисунок 17).

Так как БГЭТ является воскоподобным твердым веществом с относительно высокой точкой плавления, он трудно очищается методом дистилляции (в противоположность диметилтерефталату, образующемуся при метанолизе). Очистка БГЭТ обычно достигается фильтрацией расплава под давлением с удалением физических загрязнений. Затем следует обработка активированным углем, чтобы выборочно десорбировать некоторые загрязнения, ответственные за плохой цвет, а также промоторы окислительной деструкции. Гликолиз в настоящее время используется фирмой Shell Polyester для производства БГЭТ с целью использования в промышленном сорте ПЭТ RePete с содержанием вторично переработанного материала 25%. Полиэфирная пластмасса RePete может быть использована для литья с раздувом ориентированных емкостей в качестве упаковки как непищевых, так и пищевых продуктов [49].

Преимущества. Гликолиз может быть легко интегрирован в обычное предприятие по производству ПЭТ и восстановленный БГЭТ может смешиваться с первичным БГЭТ. Однако существует риск загрязнения, поэтому необходимо предпринять все меры предосторожности, чтобы обеспечить постоянное качество восстановленного БГЭТ.

Недостатки:

1) Так как гликолиз является только частичной деполимеризацией до промежуточного продукта БГЭТ, он не удаляет пигменты или красители. В противоположность этому процессу метанолиз превращает ПЭТ в предвестники диметилтерефталата и таким образом можно удалить красители и получить чистый исходный ПЭТ.

2) Гликолиз не подходит для удаления сополимеров низкой степени полимеризации.

3) Гликолиз отличается от других процессов хемолиза (метанолиза и гидролиза) тем, что он не приводит к образованию дискретных химических соединений; вместо этого в этом процессе получается БГЭТ наряду с более высокими олигомерами [50]. Более того, реакционная смесь, полученная при гликолизе ПЭТ, трудно очищается с помощью обычных технологий, таких как кристаллизации и дистилляции, поэтому БГЭТ трудно выделить для очистки.

4) Гликолиз лучше подходит для восстановления крошки из использованных промышленных изделий. Для успешного применения восстановленного ПЭТ из использованных в быту изделий требуется тщательный контроль чистоты крошки бутылок. Восстановленный мономер должен смешиваться с исходным мономером, прежде чем поступит на полимеризацию. Таким образом, гликолиз предпочтителен для вторичной переработки, когда известна история поступающего потока использованного ПЭТ и он высокого качества.



Рисунок 17 – Схема реакции гликолиза ПЭТ

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

1.2.2.2 Метанолиз

Метанолиз является простым алкоголизом ПЭТ (в то время как неполный алкоголиз известен как гликолиз). Метанолиз ПЭТ выражается в стехиометрическом образовании диметилтерефталата и этиленгликоля (рисунок 18).

Этот процесс включает две стадии: сначала ПЭТ растворяется и подвергается частичному гликолизу, затем с помощью метанолиза получают диметилтерефталат и этиленгликоль. Полученный диметилтерефталат очищают путем кристаллизации и дистилляции. Хлопьев ПЭТ выполняется при температурах около 200 °С и при высоком давлении. Получающийся диметилтерефталат очищается методом дистилляции, удаляющим все физические загрязнители и выдающим материал высокой чистоты. О метанолизе ПЭТ впервые заявила в 1957 году компания DuPont [51], дальнейшие способы очистки были запатентованы в 1960-х годах [52, 53]. Метод промывки и восстановления посеребренной пленки ПЭТ с помощью метанолиза был описан в [54].

Процесс метанолиза был запатентован фирмой Eastman Co. в 1991 году [55]. В этом методе вместо плавления потока ПЭТ и попыток добавить метанол к расплавленному частично гликолизованному полимеру применяется иной подход. Во-первых, поток ПЭТ растворяется в гликолизованной «подложке» из ПЭТ, при этом экономя значительное количество энергии. Во-вторых, метанол добавляется в виде перегретого пара, а не жидкости. Реакционная смесь находится под давлением, меньшим необходимого, чтобы метанол оставался жидким, потому что получающийся диметилтерефталат удаляется в парообразном состоянии. Удаление сложных эфиров и спиртов в виде паров позволяет использовать более загрязненный ПЭТ, чем допускается при обычном жидкофазном метанолизе.

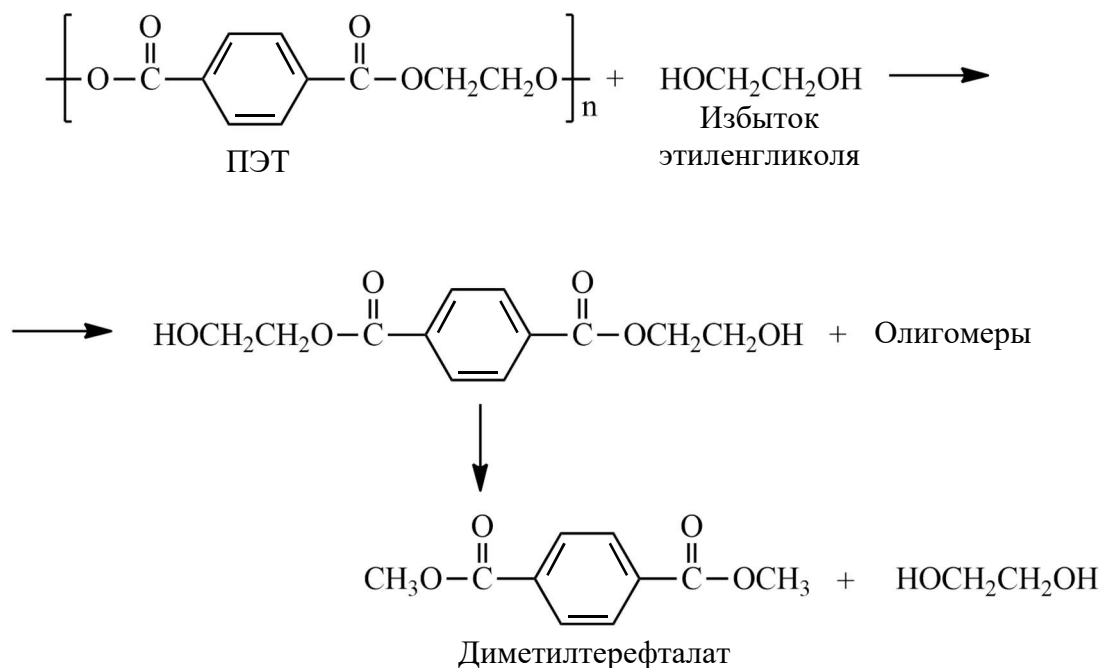


Рисунок 18 – Схема реакции метанолиза ПЭТ

Метанолиз в настоящее время успешно применяется для крошки ПЭТ. Типичным сырьем для метанолиза являются использованная пленка, отходы предприятий, отходы волокна и крошка из бутылок.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Преимущества:

- 1) Так как существенно легче очистить диметилтерефталат, чем БГЭТ, процесс метанолиза может принимать потоки ПЭТ худшего качества, чем процесс гликолиза.
- 2) У диметилтерефталата из использованных емкостей из-под напитков качество идентично диметилтерефталату, получаемому из первичного сырья.
- 3) Этиленгликоль и метанол легко восстанавливаются и вторично перерабатываются.
- 4) Метанолиз может превращать зеленые бутылки из ПЭТ из-под углекислого натрия в диметилтерефталат и этиленгликоль, и при этом может быть получен новый, чистый ПЭТ.

Недостатки:

- 1) Метанолиз более дорогостоящ, чем гликолиз. Однако так как метанолиз допускает наличие большей засоренности, относительно высокая стоимость химической переработки компенсируется относительно низкой стоимостью сырья.
- 2) Продукты реакции метанолиза использованного ПЭТ содержат смесь разнообразных гликолей, спиртов и производных фталевой кислоты. Разделение этих веществ и очистка делают метанолиз довольно дорогим процессом. Кроме диметилтерефталата, который является основным продуктом, необходимость рекуперировать метанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,3-диметил-2-имидазолидинон и ЦГДМ (1,4-циклогексан-диметанол) делает этот процесс экономически целесообразным. Кроме того, необходимо ликвидировать отходы катализаторов, пигментов и загрязнителей.
- 3) Метанолиз допускает широкий круг загрязнителей; однако вода нарушает течение этого процесса, «отравляя» катализаторы и образуя различные азеотропы. Вдобавок изменение параметров растворимости, которое индуцируется водой, в большой степени делает разделение продуктов реакции затруднительным [56].
- 4) Основным продуктом метанолиза является диметилтерефталат; однако большая часть всех новых полимеров ПЭТ получается на основе очищенной терефталевой кислоты. Превращение использованного ПЭТ в диметилтерефталат, затем: помощью гидролиза в терефталевую кислоту значительно увеличивает стоимость процесса метанолиза. В настоящее время экономические условия получения сырья, а вторичных материалов с помощью метанолиза неблагоприятны по сравнению: получением исходного диметилтерефталата. Стоимость диметилтерефталата, произведенного методом метанолиза из вторичных бутылок, приблизительно вдвое выше, чем исходного диметилтерефталата [56]. Однако новая технология метанолиза, которая недавно была запатентована компаниями Eastman Kodak и DuPont, должна снизить стоимость конверсии и повысить выход готовой продукции.
- 5) Основной трудностью для метанолиза является получение достаточного количества бутылок из ПЭТ, чтобы сделать поток сырья непрерывным для процесса инверсии и компенсировать огромные капитальные вложения на реконструкцию действующего предприятия.

1.2.2.3 Гидролиз

Уже в 1962 году фирма Eastman Kodak Co. запатентовала процесс гидролиза ПЭТ [57]. Гидролиз опирается на использование высоких давлений и температур для деполимеризации ПЭТ в терефталевую кислоту и этиленгликоль (рисунок 19).

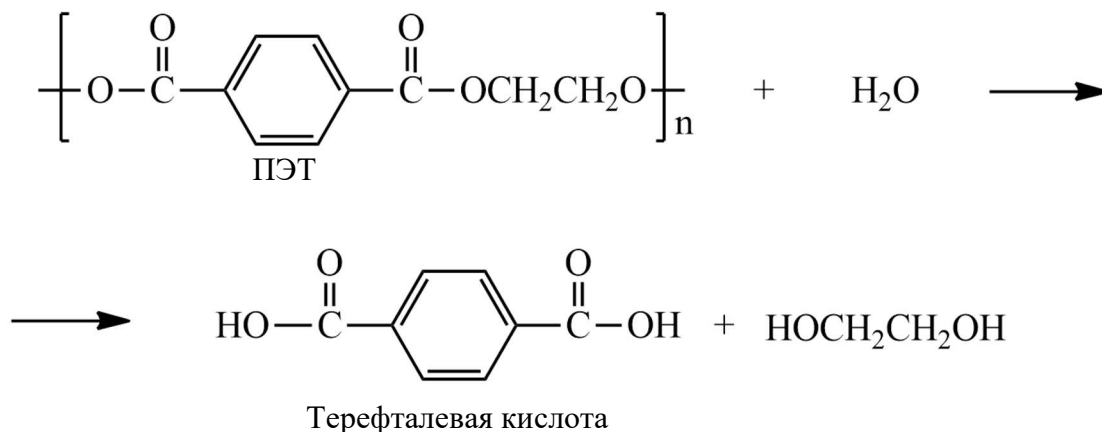
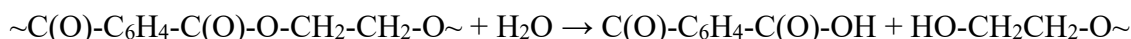


Рисунок 19 – Схема реакции гидролиза ПЭТ

На рынке химических продуктов гидролиз широко не используется для производства «пищевых» сортов вторично переработанного ПЭТ, из-за стоимости переработки, связанной с очисткой вторично переработанной терефталевой кислоты [39].

Гидролиз хлопьев ПЭТ водой может быть катализирован или кислотой (минеральными кислотами), или основаниями (NaOH). Продукты гидролиза, известные как «сырая» терефталевая кислота, обрабатываются активированным углем для удаления хромофорных загрязнений и затем очищаются путем рекристаллизации из растворителя (обычно уксусной кислоты), чтобы получить очищенную терефталевую кислоту, чистота которой сравнима с чистотой промышленной терефталевой кислоты. Гидролиз ПЭТ выдает гидроксильные и карбоновые концевые группы; последние легко определяются по анализу концевых карбоксильных групп. Каждый разрыв расходует одну молекулу воды и создает карбоксильную концевую группу, как показано в следующей реакции:



В таблице 10 сравниваются особенности различных гидролитических процессов деполимеризации ПЭТ.

Таблица 10 - Особенности различных процессов гидролитической деполимеризации при вторичной переработке ПЭТ

Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Продукты
NaCOOCH ₃	220	-	4	Терефталевая кислота и этиленгликоль
H ₂ SO ₄	90	0.1	Минуты	Терефталевая кислота и этиленгликоль
NaOH (10 %масс.)	200	1,5-2,0	Более 4	Твердая терефталевая кислота и этиленгликоль
NaOH*	100	0.1	Менее 1	Твердая терефталевая кислота и этиленгликоль

Примечание – Этот процесс известен как RECOPEТ (Франция)

Преимущества. Гидролизом можно обрабатывать ПЭТ с содержанием загрязнений до 40 %масс.

Недостатки:

- С экономической точки зрения этот процесс сильно зависит от масштаба производства, чистоты и рынков сбыта конечных продуктов.

- Трудно очистить терефталевую кислоту от реакционной смеси, так как она имеет низкую растворимость и низкое давление пара. Чтобы достичь приемлемого значения чистоты терефталевой кислоты, и ее можно было использовать непосредственно в синтезе ПЭТ, она должна быть перекристаллизована несколько раз. Хотя многократная кристаллизация терефталевой кислоты возможна, она повышает стоимость продукта.

- Терефталевая кислота должна быть тщательно подготовлена, чтобы стать легко смешиваемой с этиленгликолем с образованием премикса и суспензии определенной вязкости, способной обрабатываться и транспортироваться на современных предприятиях прямой этерификации.

- Реакции деполимеризации, которые катализируются NaOH, должны быть нейтрализованы сильными минеральными кислотами (например, серной кислотой), чтобы выделить твердую терефталевую кислоту. На этой стадии также получают большие количества осадков нейтрализации (т. е. сульфат натрия), для которого должны быть найдены промышленные рынки сбыта. Существует также риск загрязнения полимера ионами щелочных металлов (натрия или калия).

- Кислота, применяемая для нейтрализации, растворяет также бумагу и некоторые пигменты, при этом получают побочные продукты, которые трудно отделить от ПЭТ.

- По сравнению с методами гликолиза и метанолиза гидролитическая деполимеризация ПЭТ является медленным процессом.

а) Процессы гидролиза, катализируемые основаниями.

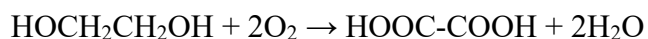
Гидроокись натрия. Был разработан запатентованный процесс, которые, как было заявлено, способен вторично перерабатывать ПЭТ, содержащий до 40 %масс. загрязнений, в исходные мономеры (в то время как механические и другие химические методы вторичной переработки ограничиваются 1 %масс. и 10 %масс. загрязнителей соответственно) [58]. Этот процесс в качестве катализатора гидролитической вторичной переработки ПЭТ использует NaOH. Основным преимуществом этого процесса является то, что может допустить переработку сильно загрязненного использованного ПЭТ, такого как магнитные ленты или металлизированная пленка ПЭТ (рентгеновская пленка), высоким уровнем содержания оксидов металлов. Процесс относительно прост, не применяет никакого оборудования с высоким давлением и использует только вращающуюся сушильную печь, холодильник и центрифугу. Так как этот процесс работает при меньших температурах и давлениях, чем метанолиз, было заявлено, что требует совсем небольших капитальных вложений и меньших текущих затрат, чем процесс метанолиза.

В этом процессе крошка ПЭТ добавляется к водному раствору NaOH, в результате чего получают этиленгликоль и термостойкая соль (двунариевая соль терефталевой кислоты) [58]. Затем смесь нагревается до 340 °С, чтобы выпарить и рекуперировать этиленгликоль с помощью дистилляции. Тепловая обработка также уменьшает содержание органических загрязнений, превращая их в CO₂ и воду. Присущая терефталатной соли тепловая стабильность является характерной чертой этого процесса, которая выделяет его из семейства химических методов вторичной переработки. Терефталевая кислота, как компонент соли, выделяется и очищается при атмосферном давлении и температуре всего 100 °С. Этот процесс, представленный на рынке под торговым наименованием UnPET, был разработан компанией United Resource Recovery Corporation. Опытное предприятие было построено в г. Спартенбурге (США). Такой интересный процесс, как омыление недавно был разработан во Франции для вторичной переработки ПЭТ под названием RECOPET фирмой ResoPET.

Окисление этиленгликоля. Интересная вариация процесса гидролиза, катализируемого основаниями, описана в [59], включающая конверсию использованного ПЭТ до терефталевой

										Лист
										39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТПЖА.703253.458 ПЗ					

кислоты и щавелевой кислоты в концентрированном растворе NaOH. Сначала ПЭТ полностью гидролизуется до терефталевой кислоты и этиленгликоля при нагревании (250 °С) в водном растворе NaOH. Затем при доступе кислорода этиленгликоль превращается в щавелевую кислоту и двуокись углерода. Так как терефталат натрия, образующийся в концентрированной NaOH, стоек к окислению, выход терефталевой кислоты в этом процессе составляет 100%. С другой стороны, этиленгликоль превращается в щавелевую кислоту при окислении, катализированным основаниями, и максимально дает только 60,7% щавелевой кислоты.



Эта реакция доводится до стадии получения щавелевой кислоты, чтобы улучшить экономические показатели процесса, так как щавелевая кислота является более дорогостоящим материалом, чем этиленгликоль.

Конечные продукты смеси бесцветны, даже когда используют поток сырья, включающий зеленые бутылки из ПЭТ, указывая на то, что процесс может эффективно окислять зеленые окрашивающие вещества в ПЭТ. Как было установлено, оптимальными условиями для окисления, катализированного основаниями, является концентрация NaOH 27,5 М, температура порядка 250 °С, продолжительность реакции 5 ч и парциальное давление кислорода 5 МПа [56].

б) Процессы гидролиза, катализированные кислотой.

Гидролиз ПЭТ может быть катализирован кислотами, такими как серная или азотная кислота. Патент на процесс гидролиза ПЭТ, катализированный кислотой, был выдан в 1976 году компании Brown [60].

Сернокислотный процесс. Пастазери [61] описал в патенте, что гидролиз ПЭТ в присутствии концентрированной серной кислоты (концентрация выше 14,5 М) может дать терефталевую кислоту. Процесс оказался очень дорогостоящим из-за необходимости вторичной переработки крупных количеств концентрированной серной кислоты и очистки этиленгликоля, содержащего серную кислоту. Йошиоко с сотр. [59] описал улучшенный процесс гидролиза, используя серную кислоту концентрации 7 М, который дает хороший выход терефталевой кислоты и этиленгликоля. После этой реакции терефталевая кислота отделяется от непрореагировавшего ПЭТ путем растворения в аммиаке (5 М).

Азотнокислотный процесс. Йошиоко с сотр. [62] описали новый процесс деполимеризации ПЭТ, в котором бутылки из ПЭТ выдерживаются в азотной кислоте (7-13 М) при температуре в пределах 70-100 °С при атмосферном давлении в течение 72 ч. Продуктами этой реакции являются терефталевая кислота и этиленгликоль, причем этиленгликоль одновременно частично окисляется до щавелевой кислоты. Такой метод использовался для продуктов с повышенными качественными характеристиками, таких как щавелевая кислота, поскольку они являются более дорогостоящими, чем терефталевая кислота и этиленгликоль. Реакция между этиленгликолем и азотной кислотой выглядит как:



Азотная кислота восстанавливается до оксида азота NO, который затем превращается снова в азотную кислоту путем окисления и присоединения воды:



										Лист
										40
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТПЖА. 703253.458 ПЗ					

Выход щавелевой кислоты был 40% при 70 °С после 72 ч и его отношение к выходу этиленгликоля составило 60,8%. Терефталевая кислота образуется в количественном соотношении, так как она стойка к окислению азотной кислотой.

в) Нейтральные процессы гидролиза.

Большая часть описанных в литературе технологий гидролиза реализуется в сильнокислотных или щелочных условиях и температурах ниже 200 °С. Совсем недавно было показано, что гидролитическое расщепление ПЭТ возможно с водой при нейтральном значении рН и температурах выше точки плавления ПЭТ. ПЭТ может быть гидролитически деполимеризован в автоклаве при высоком давлении с избытком воды, с выходом терефталевой кислоты высокой чистоты и этиленгликоля [59]. При всестороннем изучении гидролиза ПЭТ [63] было показано, что можно получить полную деполимеризацию ПЭТ в течение 2 ч при 265 °С с начальным соотношением реагентов 5,1 г воды: 1 г ПЭТ. В дальнейшей работе [64] исследован катализ гидролиза ПЭТ для снижения продолжительности реакции, так чтобы можно было разработать непрерывный промышленный процесс деполимеризации. Так как было известно, что гидролиз простых сложноэфирных связей в водном растворе катализируется солями металлов, исследовали влияние солей цинка натрия на скорость гидролиза ПЭТ [64]. Было найдено, что ацетат цинка и ацетат натрия повышают скорость гидролиза ПЭТ приблизительно на 20%.

г) Гидролиз с помощью реактивной экструзии.

Гидролитическая деполимеризация ПЭТ при высоких давлениях и температурах была выполнена в двухчервячном экструдере с червяками, вращающимися в зацепленном состоянии (рисунок 20) [65].

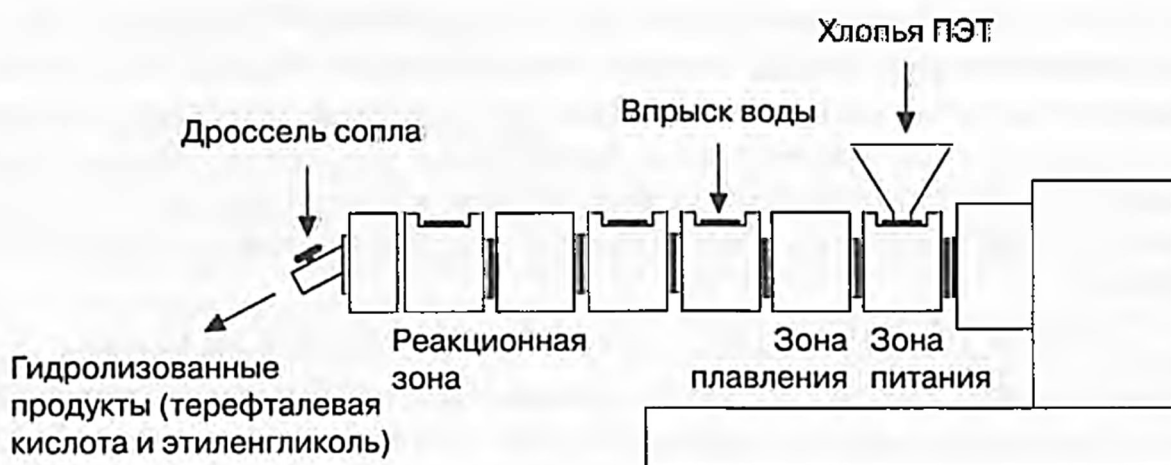


Рисунок 20 - Схема экструдера, настроенного на непрерывный гидролиз ПЭТ

Утверждалось, что этот непрерывный процесс требует меньше оборудования, чем периодический процесс в реакторе, обрабатывающем материал партию за партией. Пар высокого давления впрыскивается противотоком к высокому обратному давлению, генерируемому в экструдере. Было найдено, что температура воды является критичным параметром, и что чем ближе температура воды к температуре расплава в экструдере, тем более эффективна реакция гидролиза. Типичные условия, использованные во время экструзионного гидролиза, таковы: температура 300 °С, скорость вращения червяков 10 оборотов в мин, давление 2895 кН/м² и соотношение Н₂О /ПЭТ (масс./масс.) = 1:1 [65]. Эти условия обеспечивают конверсию на уровне 18,5%.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

1.2.2.4 Гибридные процессы (гликолиз-гидролиз)

Гибридный процесс уникален в том смысле, что он может использовать сильно загрязненные пластиковые отходы с обочин и превращать их, применяя комбинации гликолиза и гидролиза, в высококачественный ПЭТ, подходящий для использования даже в контакте с пищевыми продуктами [63]. Процесс эффективно удаляет все заметные загрязнители, встречавшиеся во вторичной переработке ПЭТ, как показан: на рисунке 21. Первая стадия включает размол бутылок из ПЭТ в точке сбора, в результате чего нет необходимости в последующей сортировке, что позволяет осуществлять крупные объемы транспортировки, снижая транспортные расходы.

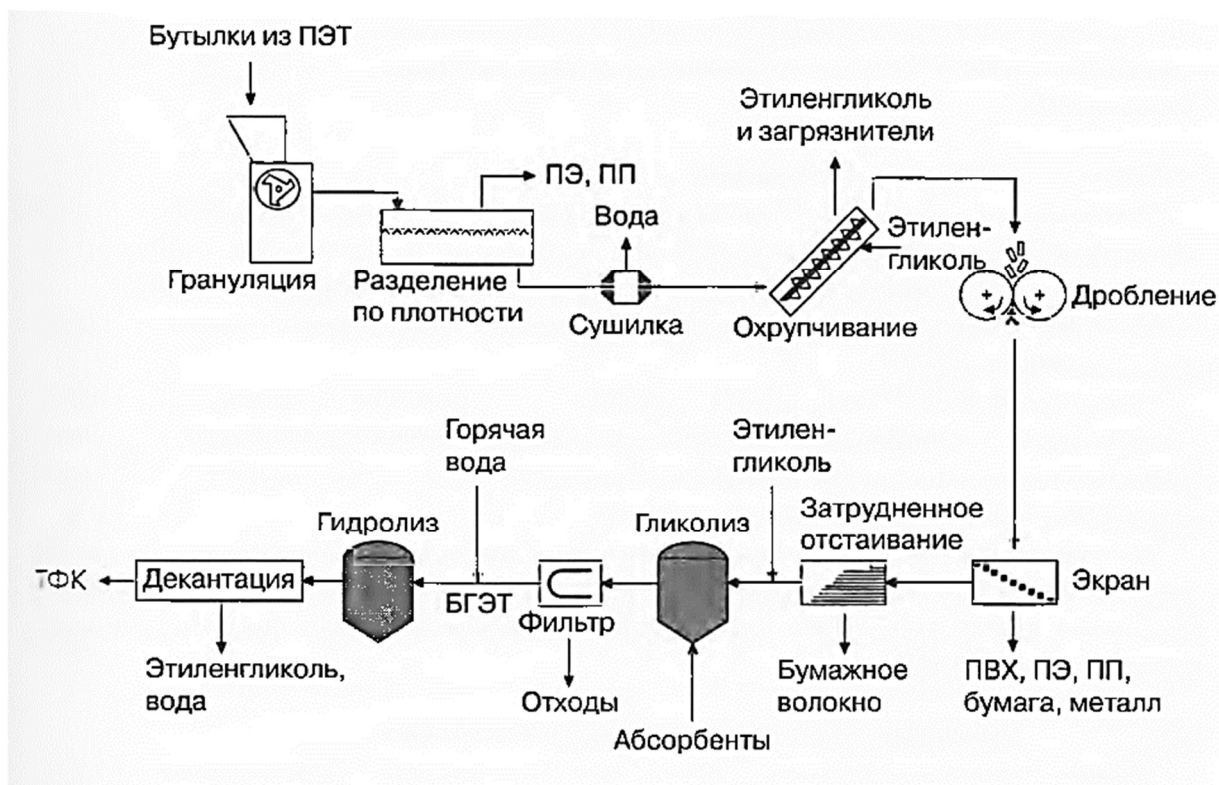


Рисунок 21 - Схема гибридного процесса гликолиза-гидролиза для вторичной переработки сильно загрязненных, использованных бутылок из ПЭТ

Первая стадия включает измельчение бутылки из ПЭТ в точке сбора, в результате чего нет необходимости в последующем разделении, что позволяет осуществлять крупные объемы транспортировки, снижая транспортные расходы.

Дробление и классификация. Хрупкие хлопья ПЭТ проходят затем через валы из нержавеющей стали, которые разбивают хлопья на частицы размером менее 1 мм, и просеиваются на сите с размером ячейки менее 700 мкм по таблице Wilfley, чтобы удалить нераздробленную бумагу, ПВХ, кусочки алюминия и любые прочные пластмассы. Просеянный ПЭТ затем сепарируется от небольших прилипших загрязнений в процессе замедленного осадения, который удаляет оставшиеся мелкие частицы, такие как бумажные волокна и клей.

Гликолиз-гидролиз. Очищенная крошка ПЭТ затем деполимеризуется методом гликолиза до бис(гидроксиэтил)терефталата, который обрабатывается абсорбентами (например, активированный углем и каолином), чтобы удалить окрашенные компоненты и некоторые органические соединения, и фильтруется, чтобы удалить частицы субмикронного размера [66].

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

Очищенный БГЭТ затем гидролизуется в эмалированном реакторе при 200 °С и получающаяся терефталевая кислота восстанавливается из кипящей воды, в то время как химические загрязнения, такие как кислоты из нейлона, белки и продукты деструкции ПЭТ, остаются растворенными.

Этиленгликоль восстанавливается, очищается дистилляцией и затем смешивается с терефталевой кислотой и этерифицируется, давая в результате БГЭТ. Полученный БГЭТ затем может быть обычным способом вновь полимеризоваться с получением высокосортного ПЭТ.

Преимущества гибридного хемолита. Только этиленгликоль и вода поступают в эту систему. Таким образом, нет необходимости добавлять или в последующем удалять какие-либо дополнительные реагенты или химикаты, что снижает стоимость и дает возможность получить ПЭТ более высокой чистоты. В действительности продукт ПЭТ, получаемый в этом процессе, имеет те же самые загрязнения, как и исходный ПЭТ [66]. В таблице 11 показаны основные стадии процесса вторичной переработки, при которой различные загрязнители удаляются из ПЭТ.

Таблица 11 – Типичные загрязнители ПЭТ и стадии, на которых эти загрязнители удаляются в гибридном процессе гликолиза-гидролиза

Загрязнители	Грануляция	Промывка водой	Флотация/разделение	Сушка этиленгликоля	Придание хрупкости	Размол, фильтрация	Замедленное осаждение	Гидролиз/декантирование	Перегонка этиленгликоля	Этерификация БГЭТ/ фильтрация
Металл	2					2	3			3
Бумажные хлопья	2		3			2				
Бумажные волокна	3		3				1			3
Песок, стекло	3						2			2
Полиолефины			1			2	3			3
ПВХ						1				3
Клей	3					2	2			3
Лимонная, бензойная кислоты								1		
Пигмент наклейки	2				1				3	3
ПЭТ краситель								2		1
Минеральные масла				2	1					
Найлоны		3			2			2		
Сахара		1						2		
Крахмалы		3						1		
Вещества, указанные FDA										
Линдан				1	1			3		
Диазотин				1	1			1		
Хлороформ		2		2	1			1		
Толуол		3	3	1	1					2
Метиларсенат натрия		1		2	2			1		

Примечание – Число 1 указывает первичную стадию удаления

Хлопья уже содержат катализатор для стадии трансэтерификации, а именно гликолат сурьмы. Уровень содержания катализатора достаточен для стадии растрескивания. Нет необходимости добавлять какие-либо катализаторы на этой стадии гидролиза, потому что эта реакция катализируется самим продуктом, т. е. терефталевой кислотой.

Процесс эффективно удаляет преднамеренно введенные опытные загрязнители, как указывалось FDA; а именно, гексахлорциклогексан, диазинон, хлороформ, толуол и натрий монометиларсенат. На первой стадии водной промывки удаляется натрий монометиларсенат, который является водорастворимым. Затем при противоточной промывке хлопьев кипящим этиленгликолем испаряются хлороформ и толуол, в то время как диазинон и гексахлорциклогексан растворяются и разлагаются. Более того, высокотемпературный гидролиз и промывка при 100 °С эффективно превращает любые оставшиеся загрязнители в небольшие водорастворимые молекулы [66].

Процесс эффективно справляется с различными формами загрязнителей в виде пластмасс, которые могут присутствовать в процессе. Например, ПЭ и ПП удаляются как во время флотации, так и после плавления и прокатки между размалывающими роликами, так как плоские хлопья отбраковываются при фильтрации. При этом полимеры с плотностью более 1 г/см³ и без сложноэфирных и амидных групп в основных цепях (например, ПС, ПВХ, ПММА и т. п.) химически не разлагаются на олиго- и мономеры и остаются в виде крупных частиц, они могут быть удалены путем фильтрации. Полиамиды, такие как нейлоны, гидролизуются до водорастворимых аминов и кислот, которые остаются в растворе, в то время как терефталевая кислота нерастворима. Подобным образом поликарбонаты деполимеризуются в кипящем этиленгликоле и гидролизуются до бисфенола А и СО₂ [66]. Частицы бумаги не подвергаются воздействию горячего этиленгликоля и выходят из размалывающих роликов неизменными. Они отделяются с помощью фильтрования, а любые оставшиеся целлюлозные волокна легко гидролизуются до растворимых продуктов.

Клеи от этикеток отделяются от субстрата ПЭТ с помощью кипящего этиленгликоля. Некоторая часть клея расплавляется, но большая его часть остается прилипшей к бумаге. Любые мельчайшие частицы клея удаляются во время процесса замедленного осаждения.

Плотные неполимерные загрязнители, такие как частицы алюминия, песок, грязь, сор и стекло отделяются во время выполнения одной из следующих трех стадий: крупные фрагменты - с помощью фильтрования; гранулы с размерами, подобными измельченному ПЭТ, - с помощью замедленного осаждения; очень тонкие частицы - с помощью фильтрации под высоким давлением.

Модификаторы, добавленные к промышленному ПЭТ, также эффективно удаляются с помощью гибридного процесса. Изофталевая кислота (терефталевая кислота) растворяется в кипящей воде и восстанавливается в жидкостях, плавающих на поверхности воды. При охлаждении этих жидкостей изофталевая кислота выкристаллизовывается и отфильтровывается. Циклогександиметанол концентрируется в осадке после дистилляции смеси воды и этиленгликоля из гидролизной массы. В то же время диэтиленгликоль и гликоли более высокой молекулярной массы гидролизуются при воздействии кислоты при 200 °С до этиленгликоля [66].

Пигменты из наклеек на бутылках высвобождаются из их связующих при обработке кипящим этиленгликолем и суспендируются в противоточном потоке этиленгликоля во время стадии придания хрупкости и отбраковываются как твердый неподвижный осадок. Пигменты из полимера могут быть адсорбированы из раствора БГЭТ активированным углем и каолином.

					ТПЖА. 703253.458 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

1.3 Особенности вторичной переработки ПЭТ

1.3.1 Различные загрязнители ПЭТ

Предполагаемое использование вторично переработанного ПЭТ требует высокой степени чистоты питающего потока. Засоренность в волокнах или бутылках не допускается из-за возникновения проблем с разрывом волокон и эстетических соображений.

Бумага от этикеток может вызывать трудности при вторичной переработке ПЭТ, если она размельчается на мелкие частицы во время промывки и разделения. Из кусочков бумаги могут выделяться отдельные целлюлозные волокна, которые трудно удалить из перерабатываемого полимера. Этикетки, содержащие слои из ультратонкой термоусадочной полиэтиленовой пленки без какого-нибудь адгезива, помогают процессу сепарации, так как они могут быть удалены с помощью флотации. Однако насыщенная печать на поверхности может повысить их плотность и затруднить разделение.

К сожалению, пока водорастворимые клеи (на основе декстрина, крахмала и казеина) не могут значительно облегчить процесс вторичной переработки ПЭТ, облегчая удаление бумажных наклеек с бутылок из ПЭТ, так как не могут использоваться в этом случае из-за плохой адгезии к полимерам.

Существует три типа клеев для использования с немодифицированными бумажными наклейками. Во-первых, синтетические клеи на водной основе – эмульсии – обычно на основе поливинилацетата (ПВА) или сополимера (этиленвинилацетата - ЭВА), пластифицированного дибутилфталатом. Такой клей до некоторой степени растворяется в воде, так что во время вторичной переработки бумага отделится от емкости. Некоторые клеи остаются на пластмассе и внедряются во вторично переработанный пластик. Второй тип – термопластичные клеи на основе этиленвинилацетата (ЭВА), совершенно не изменяющиеся при водной промывке. Однако из-за низкой температуры плавления они могут размягчаться во время механической обработки, такой как размол, и облегчать удаление наклеек. Проблема в том, что большая часть клея остается на емкости из ПЭТ. Третий тип адгезива для наклеек – клей, растворимый в щелочных растворах. Совершенно невосприимчивые к воде, эти клеи будут разлагаться на составные части и легко отделяться от пластика, когда погружаются в 2 %масс. раствор гидроксида натрия. Эти щелочерастворимые клеи на 20-30% более дорогостоящи, чем обычные клеи, и поэтому медленно внедряются.

Загрязненность цветными включениями может также наблюдаться в ПЭТ из-за того, что в окрашенных бутылках используются цветные пигменты. Чистый флекс из бутылок на основе ПЭТ может иногда содержать включения в виде зеленых частиц. Полное отделение вручную зеленых бутылок от бесцветных возможно, но стоит этот процесс очень дорогостоящий. Хотя экструзия расплава гомогенизирует полимеры, в том числе по цвету, такой расплав может содержать не более 0,1% частиц зеленого ПЭТ, чтобы получить цвет, близкий к чистому ПЭТ.

Часто отпечатанные типографской краской этикетки могут изменить цвет флекса ПЭТ при растворении в промывной воде и окрасить полимер. Необходимо использовать такие типографские краски, которые не смываются в процессе вторичной переработки.

Если физические загрязнители, такие как грязь, осколки стекла, бумага, ПВХ, ПЭ, и т. п. обычно легко удаляются, то есть еще въевшиеся частицы материала, попавшие в пластик при трении и механическом измельчении во время пакетирования, транспортировки и обработки, которые трудно отделить. Такие загрязнения остаются после процесса механической вторичной переработки и создают концентрации напряжений (например, гели, «кляксы», «черные точки»), которые могут вызывать такие проблемы при производстве изделий, как чрезмерные разрывы во время прядения волокна или «разрывы» в стенках выдувных бутылок из преформ. Эти загрязнения сильно влияют как на качество продукта, так и на производительность технологического процесса. Такие твердые частицы могут быть удалены путем фильтрации расплава. Некоторые загрязнители, такие как деструктурированный каучук и древесная зола, могут

проходить через очень тонкие сетки и фильтры расплава, и приводить к появлению темных вкраплений во вторичном ПЭТ.

Так как для производства ПЭТ могут быть использованы различные производственные процессы, вторично переработанный ПЭТ обычно содержит смесь остатков катализаторов и добавок. В таблице 13 показаны типичные следовые металлы, найденные во вторично переработанном ПЭТ, и их уровень. Ионы металлов, таких как сурьма, кобальт и марганец, стимулируют реакции трансэтерификации и поликонденсации, делая вторично переработанный ПЭТ химически гетерогенным, и могут повлиять на реологическое поведение расплава от партии к партии.

Таблица 13 – Различные типы ионов металлов во вторично переработанном ПЭТ

Металл	Концентрация, частей на миллион	Происхождение
Sb	220-240	Катализатор поликонденсации
Co	50-100	Катализатор поликонденсации
Mn	20-60	Катализатор трансэтерификации
Ti	0-80	Катализатор поликонденсации
Fe	0-6	Присоединяется во время промывки
Na, Mg, Si	Следовые количества	Пищевые добавки

Бутылки из ПЭТ часто в домашнем хозяйстве используются для непредназначенного хранения пестицидов, бензина, масел, моющих средств и т. п. Эти материалы могут представлять опасность для здоровья человека, если их следовые количества остаются после вторичной переработки. Они могут быть обнаружены при помощи газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией. Например, было показано, что поток ПЭТ, содержащий 0,03% хлорированного пестицида (ДДТ) дает вторично переработанный продукт с концентрацией хлорированного пестицида 0,0003% после процесса стандартной влажной вторичной переработки. Для полного удаления требуется десорбция этого загрязнителя, дополнительная дорогостоящая процедура. Такие химикаты могут повлиять на цвет и запах полимера и сделать его неподходящим для изготовления высококачественных изделий. К счастью, в отличие от ПЭВП, ПЭТ плохо абсорбирует проникающие или летучие вещества.

Загрязненность ацетальдегидом. Ацетальдегид является основным продуктом деструкции ПЭТ. Он образуется при таутомеризации винилового спирта, который, в свою очередь, получается при рекомбинации виниловых сложноэфирных и гидроксильных концевых групп (рисунок 22). Реакции винильной сложноэфирной функциональной группы с гидроксильными концевыми группами могут, в частности, восстановить молекулярную массу пластмассы ПЭТ, но эти реакции производят виниловый спирт в качестве побочного продукта, который затем таутомеризуется в ацетальдегид.

Вопрос присутствия ацетальдегида важен для применения материалов в контакте с пищевыми продуктами, так как он имеет низкий порог обнаружения и влияет на органолептические свойства пищевых продуктов (такие, как вкус). В свою очередь высокая летучесть ацетальдегида позволяет легко экстрагировать его под вакуумом или во время сушки.

Присутствие загрязнителей, производящих кислотные соединения при высоких температурах экструзии, является основной проблемой при переработке ПЭТ, так как реакции расщепления цепи катализируются кислотами. Типичные загрязнители и продукты их термолитиза схематически показаны на рисунке 23. Загрязнители, такие как ПВХ, клеи, ЭВА, бумага, и т. п. генерируют кислотные соединения, которые катализируют гидролиз сложноэфирных связей ПЭТ (рисунок 24). Хлопья ПВХ из бутылок будут давать соляную кислоту, в то время как ЭВА из прокладок крышек выделяет уксусную кислоту, а канифольевые клеи наклеек дают карбоновые кислоты, такие как абиетиновая кислота (C₁₉H₂₉COOH).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

46

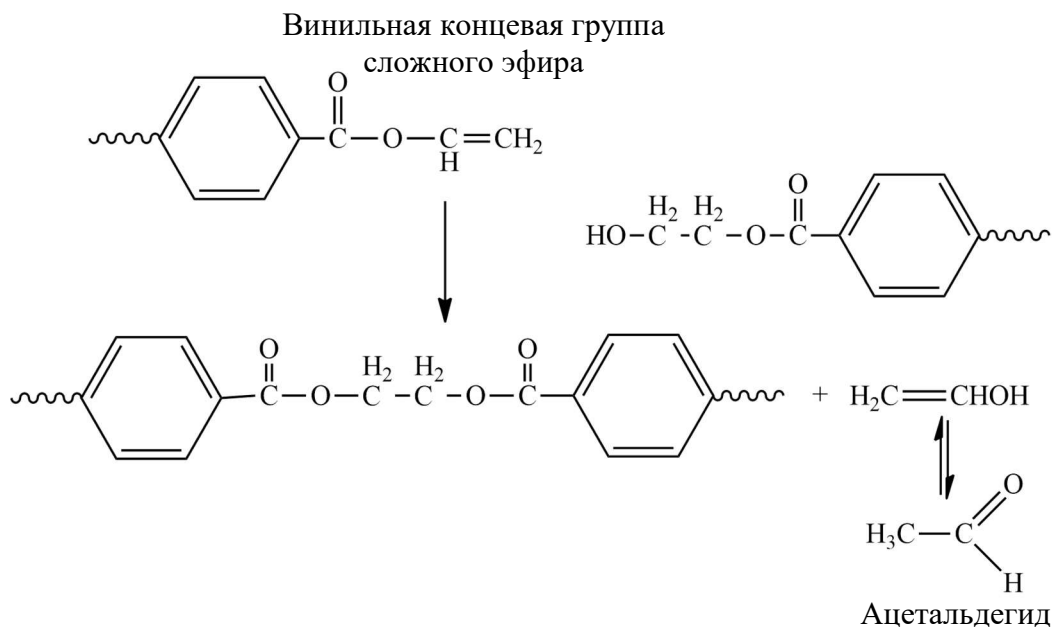


Рисунок 22 - Реакции винильной сложноэфирной функциональной группы с гидроксильными концевыми группами

Рисунок 25 показывает вязкость расплава, вторично переработанного ПЭТ с засоренностью и без засоренности ПВХ. Можно видеть, что даже небольшая доля (0,2%) ПВХ значительно снижает вязкость расплава и отсюда молекулярную массу ПЭТ за счет активации гидролитического разрыва сложноэфирных связей. Эффект, который оказывает ПВХ на снижение вязкости расплава, также отражается на понижении характеристической вязкости ПЭТ (рисунок 26).

Эти результаты исследований подчеркивают важность чистоты для поддержания характеристической вязкости ПЭТ во время переработки расплава. Засоренность поливинилхлоридом может также повысить уровень нежелательных циклических олигомеров, образующихся в ПЭТ во время его переработки.

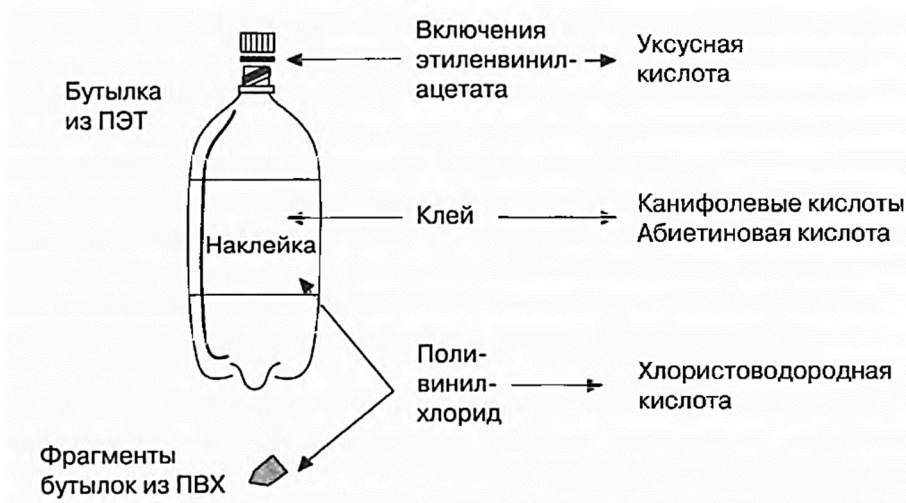


Рисунок 23 – Загрязнители, такие как ПВХ, ПВДХ, клеи, ЭВА, бумага и т. п., генерируют кислотные соединения, которые катализируют гидролитическое расщепление сложноэфирных связей ПЭТ

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

47

Таблица 16 показывает концентрацию циклических олигомеров в образцах ПЭТ после экструзии, как в присутствии, так и в отсутствии небольших количеств загрязнений ПВХ

Таблица 16 – Концентрация циклических олигомеров в ПЭТ после экструзии при различных температурах

Образец	Циклические олигомеры, % $T_m = 280\text{ }^\circ\text{C}$	Циклические олигомеры, % $T_m = 300\text{ }^\circ\text{C}$
Исходный ПЭТ	1,21	1,22
Крошка бутылок ПЭТ без ПВХ	1,68	1,82
Крошка бутылок ПЭТ + ПВХ	2,12	2,27

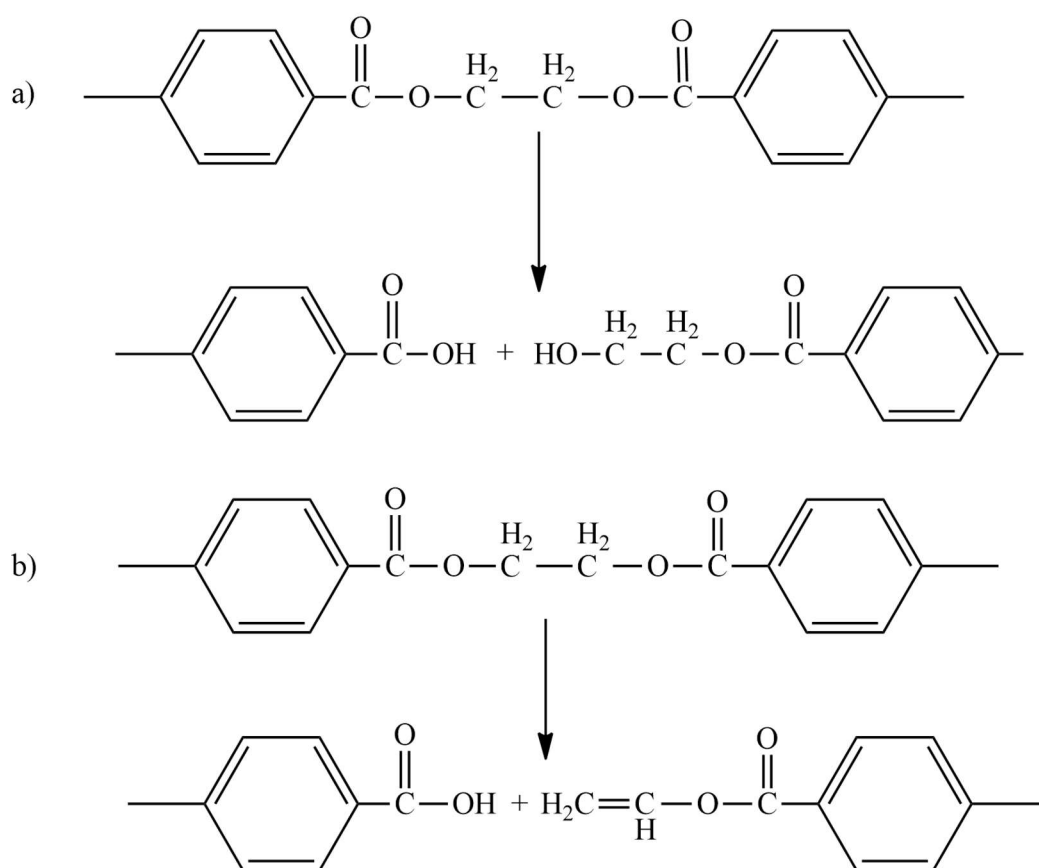


Рисунок 24 - Первичные реакции, ответственные за понижение молекулярной массы во время переработки ПЭТ: а – гидролитическое расщепление сложноэфирной связи дает концевую группу карбоновой кислоты и концевую сложноэфирную группу гидроксила; б – термическое расщепление сложноэфирной связи дает концевую группу карбоновой кислоты и виниловую сложноэфирную концевую группу

Прокладки из ПВХ в крышках бутылок создают, в частности, проблему в процессе рециклинга ПЭТ, так как после измельчения частицы ПВХ по большей части трудно сепарировать от хлопьев ПЭТ – ПЭТ и ПВХ имеют почти одну и ту же плотность. В кипах бутылок из ПЭТ, полученных во время процесса пакетирования, также могут быть скрыты бутылки из ПВХ. Когда эти бутылки измельчаются в хлопья и перерабатываются, загрязнения из ПВХ, хотя и слабые, очень сильно деструктируются при температурах переработки использованного ПЭТ и вызывают экстенсивное изменение цвета и появление черных точек из-

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

48

за присутствия обуглившихся частиц ПВХ. Уровень загрязнения поливинилхлоридом выше 0,0001% может вызвать изменение цвета ПЭТ. В действительности содержание ПВХ во вторично переработанном ПЭТ может быть измерено путем нагревания 0,5 кг ПЭТ при 180 °С в течение 4 часов, сбора потемневших частиц (деструктированного ПВХ) и их взвешивания.

Новый метод предупреждения деструкции при экструзии ПЭТ, содержащего ПВХ (или другие кислотные предвестники деструкции полимера) включает смешение ПЭТ с акриловыми сополимерами, внедряющими эпоксидные группы в боковые цепи полимера. Эти эпоксидные группы нейтрализуют хлористоводородную кислоту, при этом предотвращая деструкцию, и они могут реагировать с карбоновыми группами ПЭТ.

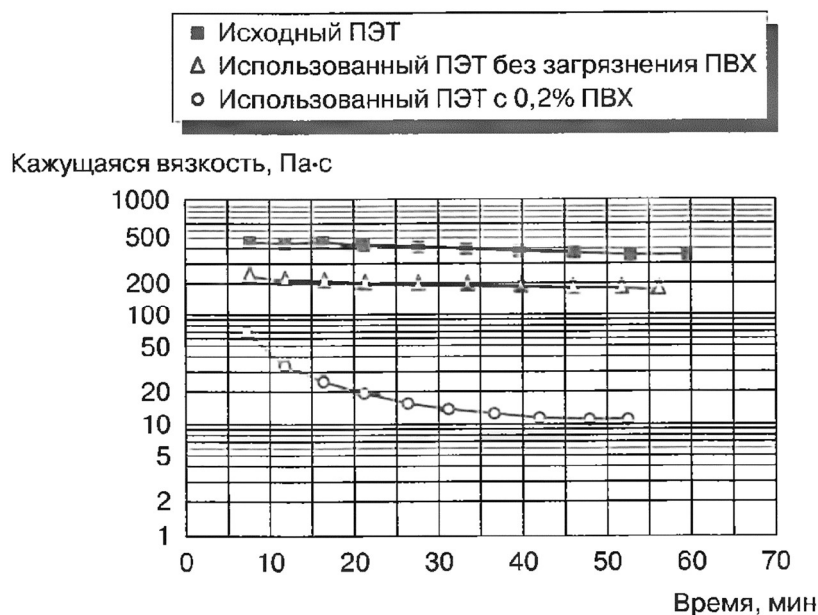


Рисунок 25 - Кривые вязкости расплава образцов ПЭТ при 280 °С

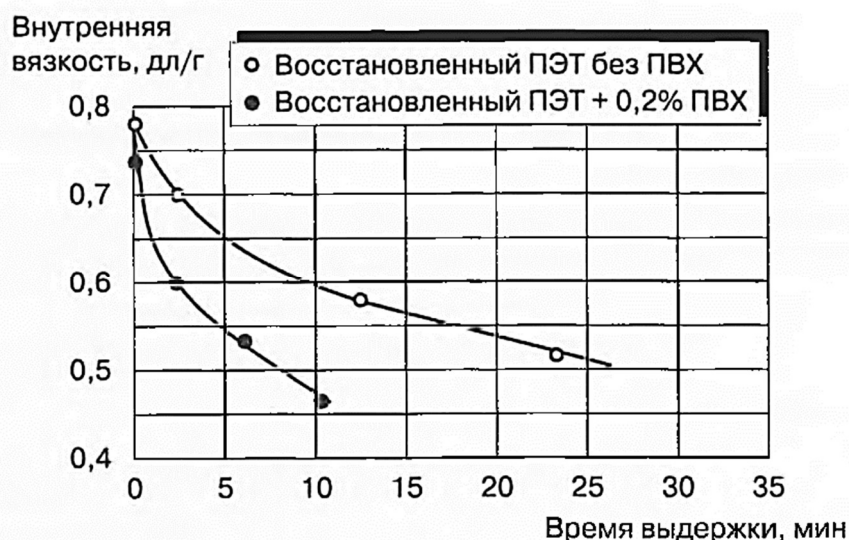


Рисунок 26 - Влияние засоренности поливинилхлоридом на характеристическую вязкость вторично переработанного ПЭТ

1.3.2 Влага в ПЭТ

Чтобы избежать понижения молекулярной массы за счет гидролиза, влажность ПЭТ должна быть ниже 0,02%. Скорость процесса гидролиза сложноэфирных связей на несколько порядков больше, чем скорость их термической деструкции. В действительности, деструкция вторично переработанного ПЭТ во время переработки, как было найдено, происходит в две различных кинетических стадии. Быстрая начальная скорость деструкции приписывается гидролизу, управляется, главным образом, остаточной влажностью во вторично переработанном материале, в то время как последующая медленная скорость приписывается термоокислительному расщеплению цепи [74].

Неудаленная влага в расплаве ПЭТ, даже в малых концентрациях, ухудшает качество получаемой продукции. При этом может наблюдаться снижение характеристической вязкости до уровня, при котором получить продукт приемлемого качества не представляется возможным. Рисунок 27 показывает отчетливый эффект, который производит сушка ПЭТ на сохранение молекулярной массы, что отражается на вязкости расплава.

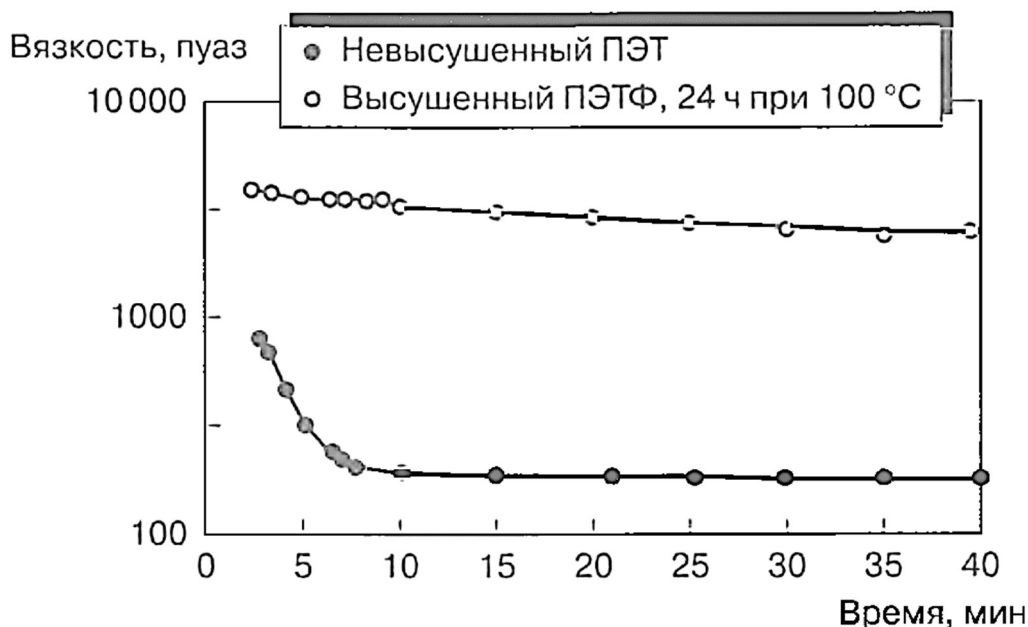


Рисунок 27 – Вязкость расплава ПЭТ при 285 °С показывает эффект сушки пластмассы в течение 24 часов при 100 °С в вакууме

Традиционное решение проблемы гигроскопичности ПЭТ – сушка полимера с помощью специальных сушилок перед переработкой; процесс, которые интенсивно затрачивает как время, так и энергию. Тщательно высушенный до переработки вторично переработанный ПЭТ (например, в сушилке Sikoplast T800) должен проявлять потерю вязкости приблизительно лишь на 0,05 пунктов.

Было показано, что температура сушки ПЭТ сильно влияет на характеристики переработки партий материала, содержащих загрязнения из ПВХ. Например, сушка при температурах ниже температуры деструкции ПВХ (например, 120 °С, 24 ч) дает чистый ПЭТ без образования заметных черных точек при экструзии, но реологическая стабильность полимера низка из-за реакции гидролиза, катализированной соляной кислотой. С другой стороны, когда сушка ПЭТ производится при очень высоких температурах (например, 230 °С, 4 ч), большая часть соляной кислоты улетучивается во время сушки цикла и таким образом реологическая

стабильность материала значительно повышается. Однако, в этом случае экструдат активно образует черные вкрапления.

Сушка ПЭТ в промышленных условиях обычно включает обдув сухим горячим воздухом (точка росы ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с достаточной высокой скоростью в течение 4 часов. Для большей производительности сушки ПЭТ применяют промышленные сушилки и кристаллизаторы.

1.3.3 Молекулярная масса вторичного ПЭТ

ПЭТ-флекс может быть легко переработан в гранулы традиционной экструзией расплава. Однако, как уже указывалось, вода и следовые кислотные загрязнения приводят к разрыву цепи, что вызывает снижение молекулярной массы вторичной пластмассы (таблица 17).

Таблица 17 - Средне-вязкостная молекулярная масса исходного и механически вторично переработанного ПЭТ до и после литья под давлением

Материал	М _в , г/моль
Исходный ПЭТ	81 600
Вторично переработанный ПЭТ	58 400
Исходный ПЭТ после литья под давлением	80 100
Вторично переработанный ПЭТ после литья под давлением	57 550

1.3.3.1 Понижение молекулярной массы ПЭТ

Снижение молекулярной массы ПЭТ, сопутствующее его переработке, выражается в падении характеристической вязкости из-за термической и гидролитической деструкции полимерной цепи. В результате у вторичного ПЭТ из бутылок характеристическая вязкость обычно находится в пределах 0,68-0,72 по сравнению с 0,80 для исходного полимера.

При переработке степень снижения характеристической вязкости обычно более высока для пластмасс с более высоким начальным значением характеристической вязкости. Например, полимер с начальной характеристической вязкостью 1,05 может потерять 0,07 единиц характеристической вязкости, в то время как полимер с характеристической вязкостью 0,5 будет обычно терять только 0,03.

Для процесса литьевого термоусадочного выдувания необходимо поддерживать характеристическую вязкость ПЭТ около 0,74 или выше. Переработчики сталкивались с рядом проблем при переработке ПЭТ из-за низкой и непостоянной характеристической вязкости от партии к партии вторично переработанного продукта. Некоторое снижение характеристической вязкости может быть компенсировано для процессов «в твердом состоянии».

В то время как вторично переработанный ПЭТ имеет значения характеристической вязкости в пределах 0,68-0,72, после изготовления, например, листов, характеристическая вязкость может снизиться еще больше, до 0,63. Когда характеристическая вязкость снижается в такой степени, экструдировать листы становится трудно, потому что консистенция расплава существенно снижается, приводя к короблению. В чрезвычайных случаях в полимер может даже «вытекать» из сопла при небольших отклонениях в температуре расплава.

1.3.3.2 Влияние количества циклов переработки на молекулярную массу ПЭТ

Ла Мантия и Винчи проводили рециклинг ПЭТ из бывших в употреблении бутылок путем многократной экструзии при температуре расплава $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости шнека 100 об/мин для высушенного и невысушенного полимеров. Кривые течения и измерения ньютоновской

вязкости показали, что при переработке имела место деструкция. Деструкция приводила к сильному падению вязкости расплава, которое было более выражено в невысушенном полимере и на первых циклах экструзии. После сильного начального снижения молекулярной массы дальнейшая деструкция не проявлялась. Сравнение результатов, полученных для образцов с различными условиями сушки, указывает на наличие термомеханической деструкции. Кроме того, термомеханическая деструкция усиливалась гидролитическим разрывом цепей, что характерно для всех полиэфиров при высоких температурах и в присутствии влаги. Механические свойства определялись после восстановления невысушенного материала. Неожиданное увеличение модуля упругости с ростом циклов переработки было объяснено наблюдаемым увеличением кристалличности ПЭТ. Как видно на рисунке 28, прочность при растяжении уменьшалась почти непрерывно по мере увеличения числа циклов, как, впрочем, и ударная прочность. Относительное удлинение при разрыве (см. рисунок 28) падало главным образом на двух первых циклах экструзии. Этот эффект был связан с уменьшением молекулярной массы.

Пачи и Ла Мантия [75] исследовали влияние различных условий переработки на конкуренцию между деструкцией, связанной с гидролитическим разрывом цепей, и растяжением цепей в рекуперированном ПЭТ. Было обнаружено, что если переработка ведется в атмосфере азота, то превалирует растяжение цепей и молекулярная масса возрастает. Те же авторы [76] изучали эффект присутствия ПВХ на переработку ПЭТ. Результаты показали, что соляная кислота, образующаяся при деструкции ПВХ, может вызвать интенсивный разрыв цепей в ПЭТ, но что очень малые концентрации ПВХ не приводят к падению молекулярной массы, когда переработка ведется не в азотной среде.

Назабаль с сотрудниками [77] проводил переработку ПЭТ литьем под давлением при 290°C, осуществляя до пяти циклов. Снижение молекулярной массы ПЭТ отслеживали по изменению характеристической вязкости (Таблица 18). Уменьшение определенной таким способом молекулярной массы по сравнению с исходным полимером имело место без заметных изменений в ИК Фурье-спектрах, записанных после пяти последовательных циклов. Кроме того, температурные переходы (T_g , T_s , T_m) оставались практически постоянными, а содержание кристаллической фазы после литья не изменялось с увеличением числа циклов, несмотря на тот факт, что энтальпии кристаллизации и плавления слегка возросли.

Эти результаты показывают, что химическое строение при вторичных переработках значительно не изменяется. Что касается механических свойств, то модуль ПЭТ практически не зависел от числа циклов переработки. Главным результатом влияния переработок на свойства полимера было резкое падение пластичности, как видно из таблице 18, ПЭТ, повергнутый однократному циклу литья под давлением, был пластичным до такой степени, что разрыв происходил только после значительной холодной вытяжки и упрочнения напряжением. Большое уменьшение пластичности имело место после второго цикла, хотя ПЭТ оставался пластичным. После третьего цикла полимер становился хрупким. С учетом отсутствия заметных изменений в химическом строении и твердотельной структуре (на что указывают параметры температурных переходов), падение пластичности следует связать с уменьшением молекулярной массы. Принимая во внимание очень низкую пластичность и резкое падение ее величины между вторым и третьим циклами литья, можно предположить, что молекулярная масса уменьшилась до величины, ниже критического значения, необходимого для поддержания сетки зацеплений в твердом состоянии. Экстраординарное падение пластичности после всего лишь трех циклов следует иметь в виду при переработке с небольшим количеством исходного полимера.

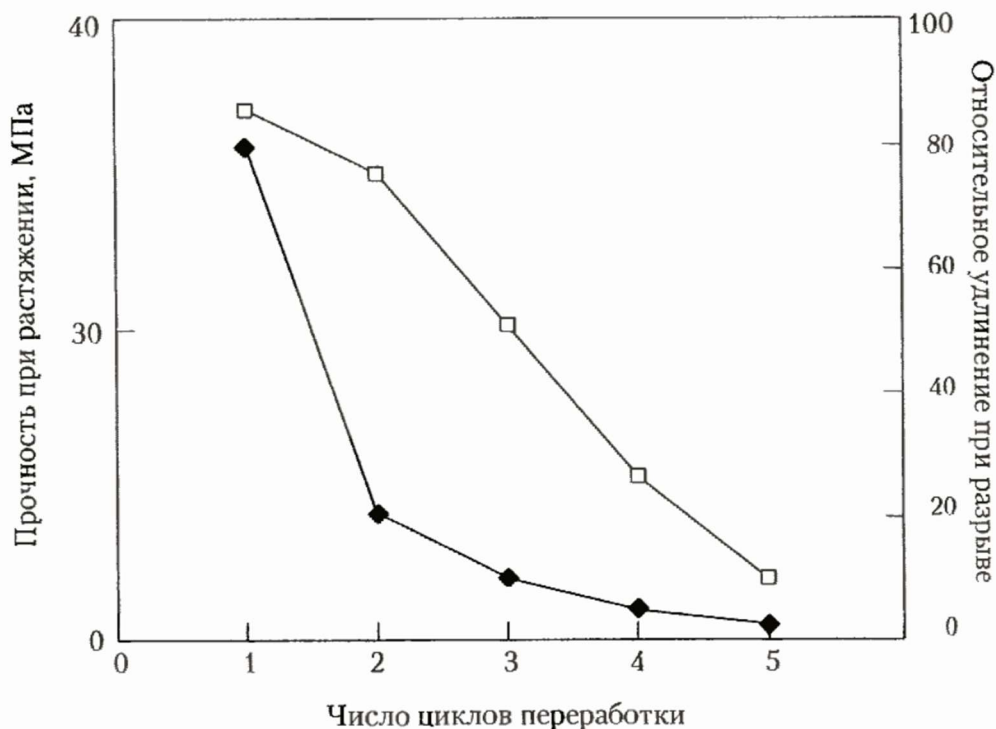


Рисунок 28 – Прочность при растяжении (не закрашенные точки) и относительное удлинение при разрыве (закрашенные точки) ПЭТ в зависимости от числа циклов переработки

Таблица 18 – Характеристическая вязкость, молекулярная масса и пластичность ПЭТ в зависимости от числа циклов переработки

Число циклов переработки	Характеристическая вязкость, дл/г	M_w	Пластичность, %
0 (исходный материал)	0,82	27000	-
1	0,43	10500	310 ± 10
2	0,40	9400	218 ± 15
3	0,37	8300	2,9 ± 0,1
4	0,35	7800	2,4 ± 0,4
5	0,31	6500	1,7 ± 0,2

1.3.4 Долговременная деструкция

Если бы вторичная переработка была принудительно внедрена на законодательном уровне, тогда механически вторично переработанный ПЭТ начал бы проявлять экстенсивную деструкцию в течение длительного времени, что привело бы к снижению характеристической вязкости приблизительно на 0,07 единиц на каждый проход через экструдер.

В действительности, если содержание вторично переработанного ПЭТ в бутылках составляет 50 %масс., тогда теоретически после второго прохода через экструдер у 50% этой пластмассы будет две тепловых истории, при третьем проходе 25% пластмассы будет иметь три тепловых истории, а при четвертом проходе 12,5% будет иметь четыре тепловых истории. Таким образом, теоретически эти бутылки будут всегда содержать 12,5% вторично переработанного материала, по крайней мере, с четырьмя тепловыми историями и это коррелирует со снижением характеристической вязкости приблизительно на 38%.

1.3.5 Способы повышения и стабилизации молекулярной массы в процессе вторпереработки ПЭТ

а) Интенсивная сушка. Была представлена более сложная система переработки расплава, которая может производить высококачественный вторично переработанный ПЭТ в виде гранул со значениями характеристической вязкости более 0,71 дл/г для литья с раздувом бутылок для упаковки моющих средств. Эта система использует комбинацию из трех кристаллизаторов/сушилок с экструзией расплава. Сначала поступающие хлопья ПЭТ (характеристическая вязкость 0,72-0,80 дл/г) проходят через однопроходный кристаллизатор/сушилку с горячим воздухом, который удаляет более 90% влажности и достигает 20-25% кристаллизации. На этой стадии также удаляются пыль, мелкие частицы и остаточный клей. Необходимо, чтобы вторично перерабатываемый ПЭТ перешел в кристаллическое состояние, так как аморфный ПЭТ размягчается и агломерирует во время сушки, что затрудняет его транспортировку и загрязняет сушилку из-за налипания на стенках. Влажный нагретый воздух не рециркулирует, а удаляется из системы.

Хлопья затем поступают в сушилку замкнутого цикла с поглотителем влаги, где удаляется оставшаяся влага. После экструзии вторично переработанные гранулы полностью кристаллизуются в третьей сушилке. Стадия частичной предварительной сушки делает ее легче для последующего удаления влаги до полного осушения и однородной и надежной кристаллизации хлопьев. Более того, предварительная сушка продлевает продолжительность работы сушилки второй стадии, с поглотителем влаги, и может снизить затраты на обслуживание и стоимость энергии.

б) Переработка с помощью вакуумной дегазации. Деструкция ПЭТ в экструдере происходит в две различных стадии: первая, очень быстрая стадия – гидролиз, а вторая – термическая деструкция. При устранении источника влажности и активаторов реакции поликонденсации характеристическая вязкость ПЭТ может быть сохранена и даже повышена. Недавно было показано, что переработка расплава, использованного ПЭТ при обеспечении дегазации расплава в двухшнековом экструдере, позволяет получить ПЭТ с более высокой характеристической вязкостью в результате реакции постконденсации. ПЭТ, перерабатываемый с дегазацией расплава, дает полимер с молекулярной массой примерно на 40% более высокой, чем у ПЭТ, перерабатываемого без дегазации или сушки. При повышении вакуума молекулярная масса ПЭТ еще увеличивается. Таким образом, при использовании вакуумной дегазации во время экструзии можно достичь даже значения молекулярной массы, сравнимого с молекулярной массой исходного бутылочного сорта ПЭТ (~60 000 г/моль), для повторного использования в бутылках или в технических областях использования. Была разработана система экструзии, применяющая эту концепцию (Nissei Plastics Industrial Co., Ltd.), которая может экструдировать невысушенные хлопья из бутылок ПЭТ, оставляя его некристаллическим и позволяя его использовать непосредственно для литья под давлением (рисунок 29). Бункер имеет вертикальный шнек питания для подачи хлопьев ПЭТ, в то время как вода и другие летучие вещества удаляются через вентиляционные отверстия вакуумным насосом и конденсируются в охлаждаемой емкости.

У системы есть две специфические особенности, позволяющие прямо направить в процесс переработки невысушенные хлопья бутылок. Во-первых, уникально спроектированный загрузочный бункер с вертикальным шнеком подачи сырья продвигает и точно измеряет размер, толщину и форму хлопьев ПЭТ, являющихся достаточно переменными. Система скомбинирована с вентилируемым экструдером со встроенным вакуумным насосом, отводящим воду из материала ПЭТ. Вода и другие летучие вещества удаляются через вентиляционные отверстия: конденсируются в охлаждающей емкости. Преимущества этой системы заключаются в том, что, так как крошка ПЭТ не должна быть предварительно высушена в отдельной: специальной сушилке, стоимость оборудования и энергетические затраты могут быть снижены, нет необходимости в стадии гранулирования, так как хлопья отмеряют непосредственно в машине, а ПЭТ остается в некристаллическом состоянии.

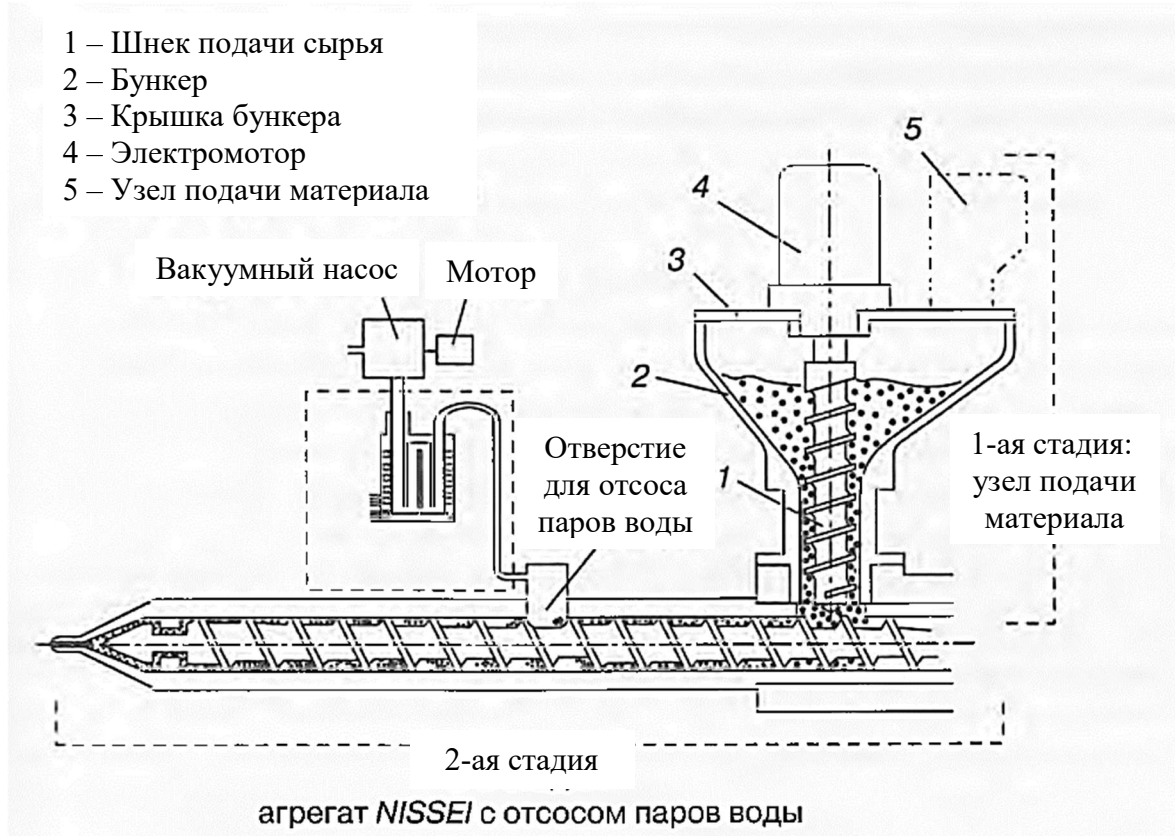


Рисунок 29 – Схема вентилируемого экструдера для переработки невысушенной крошки из ПЭТ-бутылок

в) Удлинение цепи. Уменьшение длины цепи ПЭТ, вызванное деструктивным разрывом цепи, может, в частности, быть компенсировано с помощью использования специальных химических соединений, способствующих удлинению цепи. Удлинители цепи являются полифункциональными соединениями, которые способны реагировать с карбоновыми кислотными концевыми группами ПЭТ, приводя к повышению молекулярной массы и снижению содержания карбоновых кислот в полимере. Удлинители цепи реагируют с ПЭТ в расплаве, при температурах в пределах 250-330 °С. Реакции удлинения цепи вторично перерабатываемого ПЭТ могут выполняться в двухчервячном экструдере, что позволяет вести процесс непрерывно с обновлением характеристической вязкости и механических свойств использованного ПЭТ.

Типичные известные удлинители цепи ПЭТ включают диэпоксиды, диангидриды, бис(оксазолины) и бис(дигидрооксазины). Как было показано на рисунке 30, бис(оксазолины) являются, в частности, эффективным средством поддержания и даже увеличения молекулярной массы ПЭТ во время переработки расплава. Структуры 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(2-оксазолина) (а) и 2,2'-бис(2-оксазолина) (б), которые действуют как эффективные удлинители цепи для вторично перерабатываемого ПЭТ, таким образом, компенсируя термическое и гидролитическое снижение молекулярной массы, которое обычно связано с переработкой. Удлинители цепи реагируют с ПЭТ в расплаве при температурах в пределах 250-330 °С и создают сложноэфирные связи (рисунок 31). Достижимое повышение молекулярной массы, которое является функцией времени переработки, показано на рисунке 32. Процесс удлинения цепи продолжается в течение первых 15 минут времени пребывания при 280 °С и затем снижается из-за ограниченной высокотемпературной термической стабильности оксамидных групп, образующихся в удлиненной цепи ПЭТ. Удлинители цепи являются эффективными в ПЭТ при их содержании от 0,05 до 2 % масс. Были предложены другие различные удлинители цепи ПЭТ, такие как 2,2'-бис(4н-3,1-бензоксазин-4-1) и диимидо-диэпоксиды.

Было установлено, что карбоновые кислотные группы в ПЭТ оказывают автокаталитический эффект на гидролитическую деструкцию сложноэфирных групп полиэфира [78]. Удлинители цепи, таким образом, также служат средством стабилизации полимера, реагируя с концевыми карбоновыми цепями.

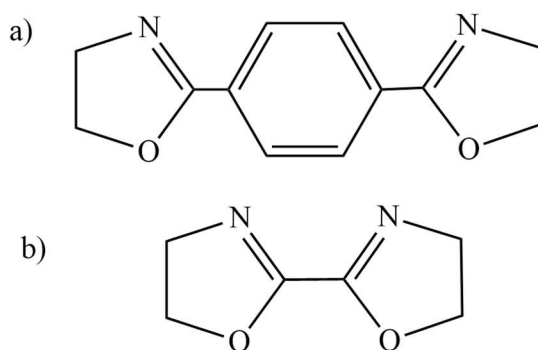


Рисунок 30 - Структуры 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(2-оксазолина) (а) и 2,2'-бис (2-оксазолина) (b)

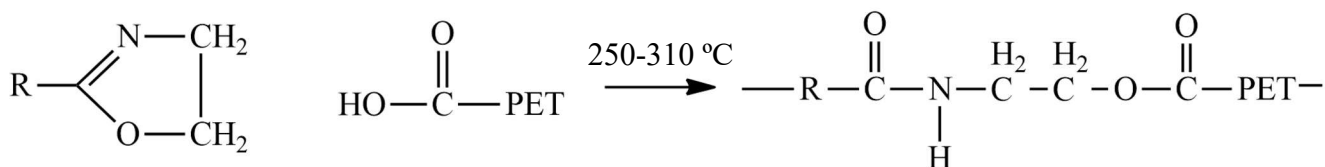


Рисунок 31 – Реакция удлинителей цепи с ПЭТ

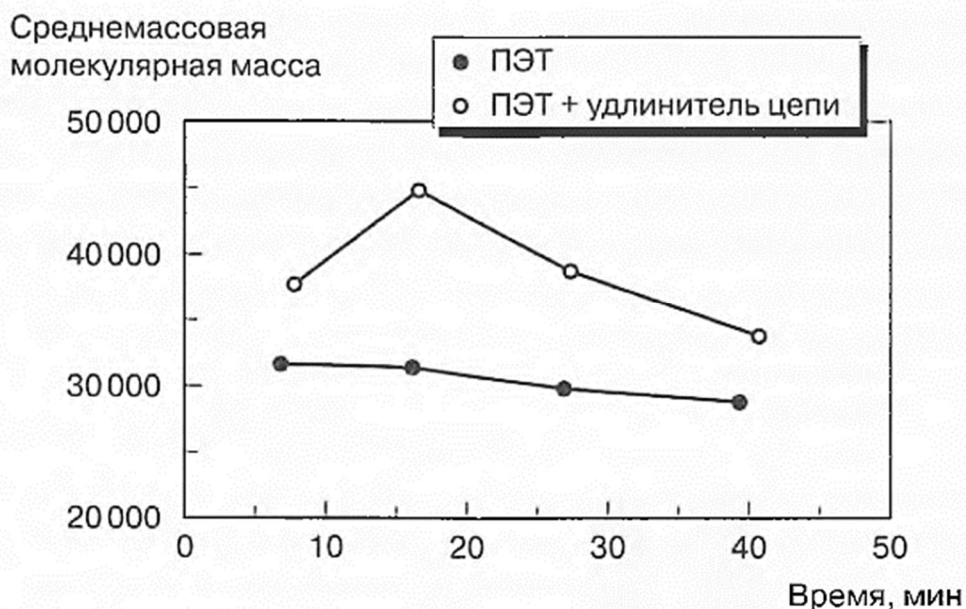


Рисунок 32 – Зависимость удлинения цепи на молекулярную массу ПЭТ от времени пребывания при 280 °С и скорости сдвига 100 с⁻¹

Интересно отметить, что благодаря чувствительности оксазолинового кольца: кислотным соединениям, степень удлинения цепи (то есть повышение молекулярной массы), которая может быть достигнута с ПЭТ, содержащим остатки ПВХ (например, 2000 частей на миллион), значительно меньше, чем для чистого ПЭТ. Нужно отметить, что полимеры, которые содержат удлинители цепи, не могут соответствовать нормам для пищевой упаковки, но могут использоваться для непищевой упаковки.

г) Повышение прочности расплава. Снижение характеристической вязкости, связанное с переработкой ПЭТ, отслеживается по отчетливому снижению прочности расплава – важной характеристики переработки. Доступны усилители прочности расплава (УПР), которые дают возможность применять ПЭТ для экструзии с раздувом изделий – крупных емкостей, которые требуют более высокие показатели прочности расплава во время их изготовления. С добавками УПР в количестве 3 %масс. прочность расплава, вторично перерабатываемого ПЭТ может быть повышена более чем на 80%. Эти соединения также полезны тем, что могут компенсировать снижение свойств, вызываемое добавлением вторично переработанного ПЭТ к исходному ПЭТ. Например, смесь 25 %масс. вторично переработанного ПЭТ и исходного ПЭТ, содержащего 3 %масс., УПР имеет прочность расплава на 40% более высокую, чем исходный ПЭТ. На рынке химических продуктов доступным УПР является РМ 14438 (Eastman Chemical Co.).

д) Фосфиты. Было найдено, что органические фосфиты эффективно стабилизируют вторично перерабатываемый ПЭТ во время экструзии расплава за счет разложения гидроперидных групп на нерадикальные продукты, нейтрализации цветных включений и за счет дезактивации следовых металлических загрязнений и остатков катализаторов. Стабилизация ПЭТ фосфитами во время переработки может предотвратить потери молекулярной массы, затормозить реакции пожелтения и снизить выделение ацетальдегида (рисунок 33).

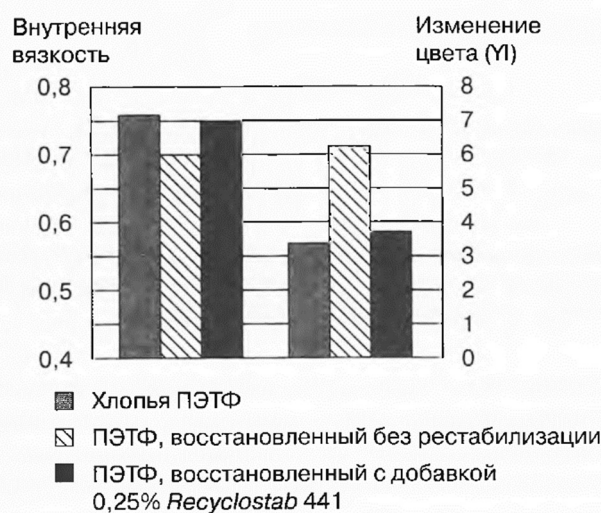


Рисунок 33 – Влияние фосфитных стабилизаторов на характеристическую вязкость и цвет вторично переработанного ПЭТ

Эффективным стабилизатором расплава ПЭТ является бис(2,4-ди-/трет-бутилфенил) пентаэритритолдифосфит (Ultranox 626, поставляемый фирмой General Electric Additives). Стабилизирующее действие Ultranox 626 показано на рисунке 34).

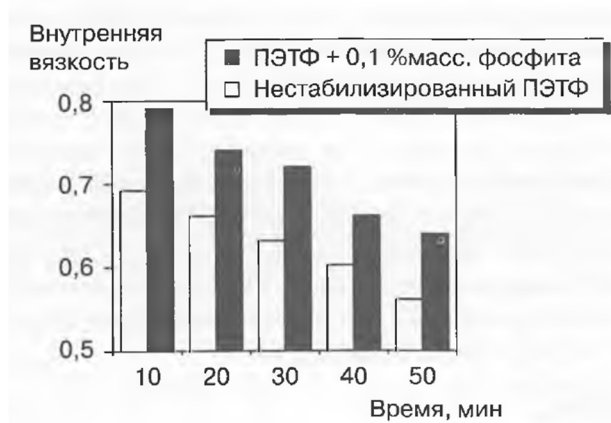


Рисунок 34 – Влияние стабилизации фосфитами на характеристическую вязкость ПЭТ как функция продолжительности пребывания в расплавленном состоянии при переработке при 280 °С

2 Описание технологического процесса

В данном разделе будет описан процесс переработки ПЭТ-бутылок в ПЭТ-флекс высокой степени чистоты. Данный материал будет использован для производства гранул ПЭТ и монопласти для щеток уборочной техники и метел. Переработка ПЭТ будет производиться механическим способом. Данный способ, по сравнению с химическим методом дешевле, проще и не требует большого количества химикатов. Весь процесс можно разделить на три большие технологические ветки:

- Переработка ПЭТ-бутылок в ПЭТ-флекс;
- Производство гранул стабилизированного ПЭТ;
- Выпуск ПЭТ-монопласти.

2.1 Процесс производства ПЭТ-флекса [78, 79, 80]

2.1.1 Сырье для производства ПЭТ-флекса

Сырьем для производства флекса являются бутылки из-под безалкогольных напитков. Данный вид отходов занимает большой объем на полигонах твердых бытовых отходов. Во многих городах РФ обустроены пункты раздельно сбора и сортировки полимерных отходов. В данных пунктах ПЭТ-бутылки отсортировываются от других полимерных отходов, делятся по цветам и прессуются в кипы, перетянутые жгутами. На проектируемое предприятие будут поставляться в кипах (рисунок 34)



Рисунок 34 – Кипы полимерных отходов

Требования, предъявляемые к поступающему сырью (ПЭТ-бутылкам):

- Бутылки должны быть рассортированы по цветам (прозрачные и голубые, коричневые и зеленые);
- ПЭТ-бутылка не должна содержать жидкости, должна быть чистой и сухой;
- В принимаемом сырье (ПЭТ) не допускается присутствие 19 литровых бутылей, бутылок из-под растительного масла, молочных продуктов;
- Бутылки должны быть спрессованы и связаны в кипы полимерными жгутами.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

59

Запас кип на 10 дней хранится в специально оборудованном складе сырья, на который кипы привозят автотранспортом. На территории предприятия они перемещаются электропогрузчиком.

2.1.2 Выпуск ПЭТ-флекса

В основном цехе располагается линия по переработке ПЭТ-бутылок в ПЭТ-флекс.

С помощью погрузчика TOR CPCD20 кипы одного цвета привозятся из помещения склада и подаются в кипоразбиватель СТАНКО КР-2, который представляет собой транспортер, в конце которого находятся два барабана с крупными шипами, которые разрывают жгуты кип и создают их непрерывный поток материала (спрессованных бутылок). Выходя из кипоразбивателя поток попадает на наклонный ленточный транспортер ЛТР-800, который подает поток в грохот С-Г-2. Он представляет собой полый, вращающийся, ячеистый барабан, ось которого наклонена на несколько градусов создавая технологический уклон для облегчения продвижения материала. Отверстия (ячейки) барабана имеют размер, меньший, чем размер бутылок, но достаточный, чтобы через отверстия прошел мелкий мусор (песок, камни, крышки и т.д.). Отсеянный мусор попадает в поддон, располагающийся внизу грохота. Поток бутылок, вращаясь, проходит барабан и попадает на наклонный ленточный транспортер ЛТР-800. По транспортеру поток загружается в этикеткоотделитель моющий. Данный аппарат представляет собой горизонтальную цилиндрическую камеру, в которой по всей ее длине располагается ротор с зубцами определенной геометрии. Вращаясь, данный ротор создает трение между лопастями и бутылками и бутылок между собой, что обеспечивает отделение этикеток и выведение их из технологического отверстия камеры по желобу в мешок для сбора этикеток. Проходя по камере этикеткоотделителя, поток бутылок освобождается от большей части этикеток. Так же в камеру подается вода, которая смывает с бутылок мелкий мусор. В нижней части камеры предусмотрены поддоны для сбора воды с частицами грязи. Далее поток поступает в просеиватель С-ПР-ПЭТ, на котором бутылки отсеиваются от этикетки и следуют по наклонному ленточному транспортеру ЛТР-800 в камеру дробилки для измельчения.

а) Процесс измельчения. Измельчение происходит в дробилке ИРП-1000ПЭТ с горизонтальным ротором (рисунок 35).

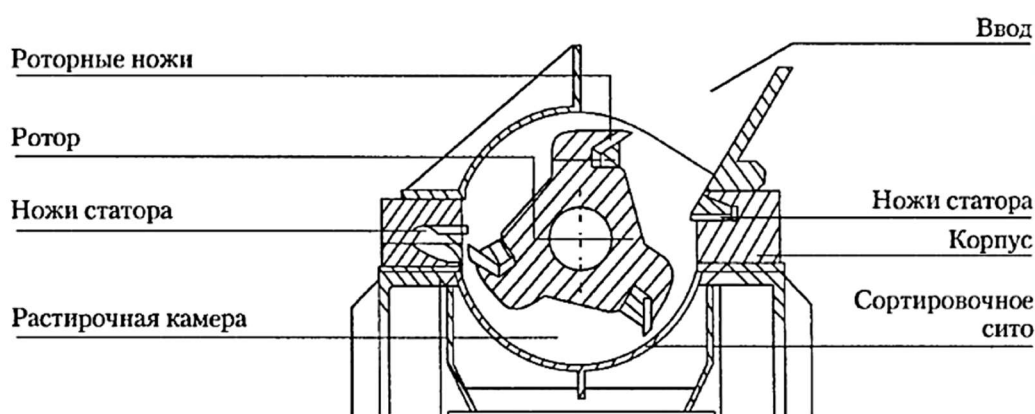


Рисунок 35 – Дробилка с горизонтальным ротором

Поток бутылок попадает в верхнюю часть загрузочной камеры дробилки, проваливаясь вниз, в рабочую часть дробилки, где вращаются ножи ротора и измельчают материал на мелкие хлопья. Так же в рабочую камеру подается вода, которая выступает в роли смазки и облегчает процесс дробления. За счет дробления в воде, продлевается ресурс режущих лезвий ротора, так как снижается трение между рабочими частями дробилки и измельчаемым материалом. На дне

рабочей камеры расположена сетка, которая контролирует размер фракции в процессе измельчения. Слишком крупные хлопья материала остаются в камере до тех пор, пока не измельчатся до такой степени, что смогут пройти в отверстия сетки. Размер ячеек в сетке рассчитан так, что она пропускает через себя хлопья размером от 2 до 12 мм. Так же через сетку отводятся излишки воды и вместе с ПЭТ-хлопьями выходят из дробилки единым потоком прямым в шнековую выгрузку ШТ-ПЭТ.

Конструкция и принцип действия шнековой выгрузки ШТ-ПЭТ напоминает принцип работы мясорубки. На рисунке 36 показана схема работы шнековой выгрузки.

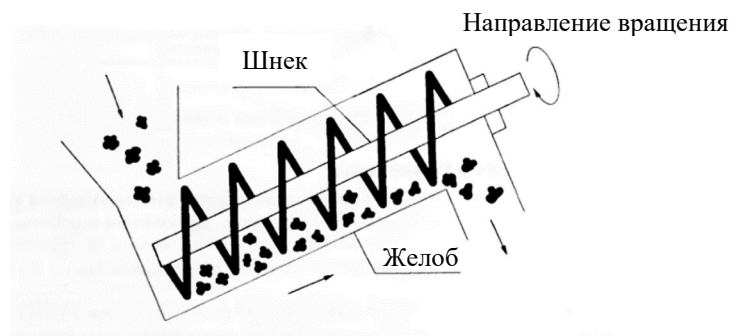


Рисунок 36 – Схема работы шнековой выгрузки

Шнек расположен в наклонном цилиндре. Материал подается на лопасти шнека. Вращаясь, шнек захватывает материал и продвигает его по цилиндру, обеспечивая равномерную подачу материала.

б) Процесс сушки. Из шнековой выгрузки смесь ПЭТ-хлопьев и воды попадает в вертикальную центрифугу С-Ц-30ПЭТ, в которой происходит отделение дробленки от воды. Сырой материал подается в центральную часть аппарата. Внутри рабочей камеры расположен полый шнек с необычной конструкцией витков. Попадая в камеру, материал под действием центробежной силы и силы тяжести отделяется от воды, вращаясь и поднимаясь вверх по средствам движения по виткам шнека. Таким образом материал уходит в верхнюю часть аппарата, где выводится наружу сухим (с влажностью 1%), а вода, отделенная в процессе сепарации, отводится из камеры центрифуги и собирается в резервуар для последующей очистки воды. При помощи вакуумного транспортера, высушенное сырье загружается в воздушный разделитель.

в) Отделение мелкого мусора, этикеток и пыли. Подающийся в воздушный разделитель АД-800 поток ПЭТ-хлопьев попадает в зигзагообразную камеру устройства. Схема работы устройства показана на рисунке 37

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

61

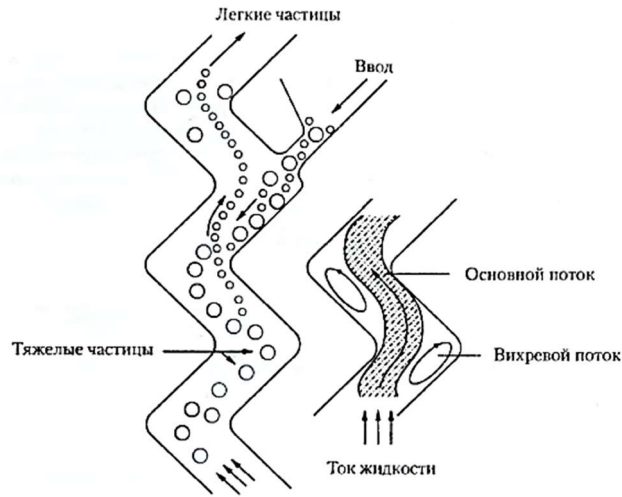


Рисунок 37 – Схема устройства воздушного разделителя

Материал под действием силы тяжести движется вдоль изогнутых зигзагообразных стенок сортировочного канала. На каждом изгибе канала в предназначенное для сортировки сырье ударяет поперечный поток, направленный в противоположную стенку камеры. На изгибах происходит поперечная фрагментация, в результате которой легкие частицы уходят из потока сырья и поднимаются вверх. Мощный вентилятор вначале (нижней части аппарата) создает мощный поток воздуха, обеспечивающий движущую силу легких частиц вверх, а тяжелых вниз. Отделенное сырье от пыли, этикеток и другого легкого мусора собирается в накопительном бункере ЦН-62 при помощи вакуумного транспортера FEEDMAX S 3-net.

г) Отделение ПЭТ от примесей других пластмасс. Из накопительного бункера ЦН-62 сырье подается в ванну флотации СТАНКО ВФ-1000-ПЭТ, наполненную водой. Благодаря высокой плотности ПЭТ ($1,38 \text{ г/см}^3$), хлопья ПЭТ тонут и опускаются на дно ванны, в то время как легкие фракции ПЭВП, ПП, ЭВА и этикетки всплывают на поверхность. Вращающиеся вблизи поверхности воды лопасти ванны флотации продвигают всплывшие частицы к приемным роликам в конце ванны, где они собираются в специальный поддон. Осевший на дно ПЭТ продвигается к концу ванны при помощи шнека. Более наглядно схема представлена на рисунке 38. Далее по шнековой выгрузке ШТ-ПЭТ влажное сырье попадает в устройство «горячей мойки» ИМП-ПЭТ.

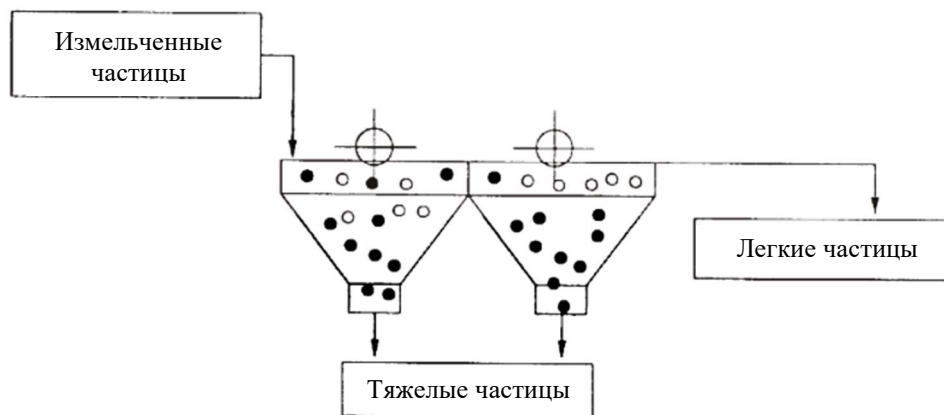


Рисунок 38 – Схема работы ванны флотации

д) Горячая мойка ИМП-ПЭТ представляет собой вертикальный барабан с 2 процентным раствором NaOH, в котором расположены вращающиеся лопасти (ворошители). По периметру барабана расположены нагревательные элементы для поддержания заданной температуры моющего раствора (80-90 °С). Процесс мойки циклический. В машину загружается определенная порция материала, происходит процесс мойки (около 7 минут). В процессе мойки в слабощелочном растворе при высокой температуре флекс отмывается от остатков клея от этикеток (которые распадаются под действием щелочи. Подробнее описаны в пункте 1.4.4). Существует еще два вида клея (первый: поливинилацетат или сополимер (этиленвинилацетат), пластифицированный дибутилфталатом и второй: термопластичный этиленвинилацетат (ЭВА)), для которых нужны более жесткие условия. Для чего поток сырья выгружается и поступает в аппарат интенсивной мойки по шнековой выгрузке.

е) Интенсивная мойка. Материал, попадая в камеру интенсивной мойки СТАНКО ИМП-ПЭТ, представляющую собой горизонтальный барабан, в котором расположен ротор с зацепляющими элементами, создает интенсивное трение между собственными частицами и частицами с ротором. При этом в камере мойки поддерживается температура 85-90 °С. Все эти факторы позволяют отмыть оставшиеся загрязнения от ПЭТ-хлопьев. Сырье некоторое время находится в камере интенсивной мойки. Последние два вида клея (ПВА и ЭВА пластифицированный ДБФ и термопластичный клей на основе ЭВА) отмываются в таких жестких условиях. Завершения цикла мойки, сырье транспортируется шнековой выгрузкой в центрифугу №2, где от флекса отделяется отработанные моющие растворы.

ж) Финальная промывка и сепарация. Высушенная и отмытая от остатков клея дробленка попадает в ванну флотации СТАНКО ВФ-1000-ПЭТ №2. В этой ванне с частиц флекса смываются остатки моющих растворов, происходит финальное отделение остаточного количества этикеток, отделенных на стадии горячей и интенсивной моек. Чистый ПЭТ попадает в центрифугу С-Ц-30ПЭТ №3, где от него удаляется остатки влаги. При помощи вакуумного транспортера поток хлопьев подается в воздушный разделитель AD-800 №2, гарантирует почти стопроцентное отделение флекса от остатков пыли, этикеток и другого легкого мусора. Из воздушного разделителя материал попадает в циклоны-накопители ЦН-62, откуда они фасуются в биг-бэги средних размеров.

Стоит отметить, что на проектируемом предприятии планируется использование замкнутого контура воды, это значит, что используемая вода собирается со всех участков в специальный резервуар и отправляется на специально оборудованную станцию очистки воды и подготовки ее к повторному использованию. Данная технология значительно сокращает использование воды и бережет водные ресурсы от вредных выбросов.

Проходя все этапы очистки и обработки от кипы бутылок до дробленки, в конце получается ПЭТ-флекс с высокой степенью чистоты, позволяющий перерабатывать его различными методами механической переработки полимеров.

2.1.3 Контроль выпускаемого ПЭТ-флекса

Выпускаемый ПЭТ-флекс производится из вторичного сырья, что накладывает определенные ограничения и обязательства. Основным нормативным документом, регламентирующим порядок обращения с материалами из вторичного ПЭТ, является ГОСТ 57057-2016 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов». В данном документе приводятся наиболее важные показатели и соответствующие им методы испытаний для оценки отдельных партий вторичных полиэтилентерефталатов, предназначенных для применения в производстве полуфабрикатов и/или готовой продукции. Настоящий документ предназначен для согласования технических условий между поставщиком и покупателем вторичных полиэтилентерефталатов.

Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов, которые должны определяться для каждой партии вторичных полиэтилентерефталатов, разделяют на два типа:

									Лист
									63
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

ТПЖА.703253.458 ПЗ

- обязательные, являющиеся необходимыми для описания общих характеристик вторичных полиэтилентерефталатов и применяемые для всех вторичных полиэтилентерефталатов;

- дополнительные, являющиеся необходимыми для описания отдельных видов вторичных полиэтилентерефталатов в соответствии с требованиями потребителя и планируемыми вариантами использования.

2.1.4 Оценка характеристик вторичных полиэтилентерефталатов

Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов (выпущенного ПЭТ-флекса) будут оцениваться с помощью методов испытаний, приведенных в таблице 19. По возможности поставщик вторичного полиэтилентерефталата должен предоставить информацию о первоначальном применении материала.

Таблица 19 – Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов

Характеристика	Единица измерения	Метод тестирования	Примечание
Обязательные			
Форма	-	Внешний осмотр	Хлопья, гранулы
Максимальный размер частиц	мм	-	Определяется размером решетки дробилки
Содержание мелких частиц	%	Согласно методике ГОСТа 57057-2016	Доля частиц, проходящих через сито 1 мм (в процентах)
Цвет	-	Внешний осмотр	Одноцветные, прозрачные, смешанные
Содержание воды	%	Согласно методике ГОСТ 57057-2016	-
Содержание ПВХ	мг/кг	Согласно методике ГОСТ 57057-2016	-
Содержание полиолефина	мг/кг	Согласно методике ГОСТ 57057-2016	-
Определение индекса текучести расплава по массе	-	Согласно методике ISO 1133:2005	-
Характеристическая вязкость	дл/г	ISO 1628-5:1998	-
Щелочность	Водородный показатель	Согласно методике ГОСТ 57057-2016	-
Фильтруемость	МПа/(ч×см ²)	Согласно методике ГОСТ 57057-2016	-
Дополнительные			
Содержание других остаточных примесей	мг/кг		Анализ в соответствии с подходящим методом, например, инфракрасной спектроскопии с использованием преобразования Фурье, рентгеновской люминесценции, дифференциальной сканирующей калориметрии и пр.
Цвет	Значения L, a, b	Колориметрия в соответствии со стандартом	Диски, полученные литьем под давлением из хлопьев, гранул
Примечание – Другие испытания могут проводиться по согласованию между покупателем и поставщиком с последующим сообщением результатов.			

2.1.5 Обеспечение качества вторичного полиэтилентерефталата

Для обеспечения уверенности покупателя в качестве вторичного ПЭТ поставщик обязан вести учет контроля качества, в том числе поступающих материалов и готовой продукции. Система контроля качества, сертифицированная по ГОСТ Р ИСО 9001, может послужить гарантией стабильного качества вторичного полиэтилентерефталата.

					<i>ТПЖА. 703253.458 ПЗ</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		65

Номенклатура показателей и стандартное отклонение или диапазон значений в пределах и между партиями вторичных полиэтилентерефталатов должны быть согласованы между поставщиком и покупателем. Если требуется описание материалов отходов, подвергнутых переработке, или предшествующая история таких материалов перед получением вторичного полиэтилентерефталата, а аналитический метод получения подобной информации отсутствует, должно быть предоставлено надежное документальное подтверждение. Такие документальные подтверждения должны предоставляться покупателю по его запросу.

Выпущенные ПЭТ хлопья, прошедшие контроль качества и имеющие сопроводительные документы, могут поставляться на продажу зафасованные в биг-бэги или в мешки по 25 кг. Часть ПЭТ-флекса подается в качестве сырья на следующие этапы производства (производство гранул стабилизированного ПЭТ и производство ПЭТ-мононити)

2.2 Процесс выпуска гранул стабилизированного ПЭТ

В данном разделе рассмотрен процесс выпуска ПЭТ гранул, получаемых из ПЭТ флекса. В состав гранул вводятся специальные добавки, регенерирующие вторичный материал и повышающие его технологические показатели. Выпускаемая композиция подойдет для таких технологических процессов, как экструзия, литье под давлением, термоформование.

2.2.1 Обоснование рецептуры полимерной композиции

Полученная полимерная композиция должна обладать следующими характеристиками:

- однородность цвета, товарный внешний вид;
- форма, удобная для транспортировки и дозирования (гранулы);
- оптимальная среднемассовая молекулярная масса (характеристическая вязкость не ниже 0,65 дл/г);
- атмосферостойкость (солнце, вода, грязь, перепады температуры).

В таблице 20 представлена рецептура композиции на основе вторичного ПЭТ.

Таблица 20 – Рецептура ПЭТ композиции

Название ингредиента	Содержание по рецептуре, %
Хлопья вторичного ПЭТ	97,8
CESA-EXTEND NCA0025585 (2,2'-Бис(2-оксазолин))	0,1
Ultranox 626	0,1
Суперконцентрат RL 126962	2,0
Итого	100,0

Основу композиции составляет хлопья вторичного ПЭТ, полученные дроблением бутылок. Так же в состав вводятся стабилизирующие добавки CESA-EXTEND NCA0025585 и Ultranox 626, предотвращающие гидролиз в процессе переработки, повышающие молекулярную массу. Так же вводится суперконцентрат RL 126962, который обеспечивает равномерный цвет и обеспечивает товарный вид данному материалу. Цвет пигмента определяется предпочтениями заказчика, для которого будет производиться материал.

2.2.2 Описание процесса производства

Процесс производства гранул ПЭТ начинается с подготовки сухой смеси компонентов. CESA-EXTEND NCA0025585, Ultranox 626 и суперконцентрат RL 126962 с помощью шнековых транспортеров загружают в гравиметрические питатели GRAVIMAX GMX G34 №1, №2 и №3 соответственно. Смешение всех компонентов проводится в вертикальном смесителе MVP 2500. Порция ПЭТ-флекса разгружается из биг-бэга в загрузочную воронку смесителя, гравиметрические питатели GRAVIMAX GMX G34 подают добавки в камеру смешения через верхнее технологическое отверстие смесителя в соответствии с рецептурой в таблице 20. Далее в аппарате происходит процесс смешения. В камере смешения вращается вертикальный шнек, который поднимает порции материала снизу вверх, равномерно распределяя все компоненты по объему смеси.

Из смесителя полученная смесь выгружается через нижнее технологическое отверстие и по шнековой выгрузке ШТ-ПЭТ поступает в инфракрасную сушилку-кристаллизатор ВМХХ-300. Во избежание распространения пыли и порошка химических добавок агрегаты, отвечающие за транспортировку оснащены гибкими кожухами, которые удерживают транспортируемый материал внутри оборудования. Данный аппарат представляет собой длинный горизонтальный барабан с внутренними витками. Сам барабан вращается, заставляя материал двигаться по канавкам в барабане и продвигаться вглубь сушилки-кристаллизатора. Внутри сушилки расположены мощные инфракрасные лампы, которые нагревают материал до температуры 140°C. Медленно продвигаясь по обогреваемому барабану в течение 20 минут смесь сушится.

Покидая сушилку с влажностью не более 0,02%, материал по шнековой выгрузке подается в загрузочный бункер двухшнекового экструдера Xinda SHJ 75. Из загрузочного бункера смесь ПЭТ-хлопьев, стабилизаторов и суперконцентрата поступает в материальный цилиндр, где материал захватывается витками шнеков.

По длине материального цилиндра экструдера можно выделить три зоны. Первая зона материального цилиндра – это зона питания. Поступающие из бункера гранулы заполняют межвитковое пространство шнеков зоны питания и уплотняются. Уплотнение и сжатие гранул в зоне питания происходит, как правило, за счет уменьшения глубины нарезки шнека. Продвижение гранул осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнеков. Поскольку поверхность контакта полимера с поверхностью шнеков больше, чем с поверхностью цилиндра, необходимо уменьшить коэффициент трения полимера о шнек, так как в противном случае материал перестанет двигаться вдоль оси шнека, а начнет вращаться вместе с ним. Это достигается повышением температуры стенки цилиндра (нагревом) и понижением температуры шнека (шнек охлаждается изнутри водой). Нагрев полимера в зоне питания происходит за счет диссипативного тепла, выделяющегося при трении материала и за счет дополнительного тепла от нагревателей, расположенных по периметру цилиндра.

Иногда количество диссипативного тепла может быть достаточным для плавления полимера, и тогда нагреватели отключают. На практике такое происходит редко. При оптимальной температуре процесса полимер спрессован, уплотнен и образует в межвитковом пространстве твердую пробку. Лучше всего, если такая скользящая пробка образуется и сохраняется на границе зон питания и пластикации. Свойства пробки во многом определяют производительность машины, стабильность транспортировки полимера, величину максимального давления и т. д.

Зона пластикации и плавления. В начале зоны пластикации происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине пробку. Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны питания к зоне дозирования, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, происходит плавление полимера.

										Лист
										67
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТПЖА.703253.458 ПЗ					

В зоне пластикации пробка плавится также и под действием тепла, выделяющегося вследствие внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава, где происходят интенсивные сдвиговые деформации. Последнее обстоятельство приводит к выраженному смесительному эффекту. Расплав интенсивно гомогенизируется, а составляющие композиционного материала перемешиваются.

Конец зоны пластикации характеризуется распадом пробки на отдельные фрагменты. Далее расплав полимера с остатками твердых частиц попадает в зону дозирования.

Основной подъем давления P расплава происходит на границе зон питания и пластикации. На этой границе образующаяся пробка из спрессованного материала как бы скользит по шнекам: в зоне питания это твердый материал, в зоне пластикации - плавящийся. Наличие этой пробки и создает основной вклад в повышение давления расплава. Также увеличение давления происходит за счет уменьшения глубины нарезки шнеков. Запасенное на выходе из цилиндра давление расходуется на преодоление сопротивления сеток, течения расплава в каналах головки и формования изделия.

Зона дозирования. Продвижение материала (расплав, частички твердого полимера, наполнитель) продолжает сопровождаться выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части.

В межвитковом пространстве расплав имеет ряд потоков, основными из которых являются продольный и циркуляционный. Величина продольного (вдоль оси шнека) потока определяет производительность экструдера, а циркуляционного – качество гомогенности полимера или смешения компонентов.

В свою очередь продольный поток складывается из трех потоков расплава: прямого, обратного и потока утечек.

Прямой поток вызван движением шнека в направлении формующей головки. Обратный поток – это воображаемое течение, вызываемое высоким давлением со стороны головки; в реальности не существует. Поток утечки происходит при перетекании расплава между цилиндром и гребнем червяка.

Для обеспечения постоянного давления материала и ликвидации пульсации расплава на выходе материального цилиндра установлен насос расплава ДМПД-700, создающий необходимое давление для прохождения через отверстия фильтра расплавленной композиции. Экструдер оснащен самоочищающимся фильтром расплава НФ-250Н. Проходя через систему фильтрующих отверстий, порции полимерного расплава с большей вязкостью задерживаются на сетках. Сверхвысокомолекулярные фракции полимера и различные примеси задерживаются сетками и через некоторое время смываются противотоком расплава, который обеспечивает фильтр, когда давление расплава становится слишком большим.

После прохождения фильтра гомогенизированный расплав под остаточным давлением продавливается в формующую оснастку и, приобретая отдельный профиль, выходит практически под очень небольшим избыточным давлением из фильерной части головки. В результате получается длинные прутки круглого поперечного сечения – стренги, которые проходят на стадию охлаждения.

Для охлаждения стренг используется ванна охлаждения LW-300. На выходе из экструзионной головки стренги еще находятся в вязкопластичном состоянии. Попадая в толщу воды с температурой $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, они постепенно охлаждаются и приобретает формоустойчивость. На выходе из воды ванны охлаждения стренги обдуваются потоком сжатого воздуха с целью удаления большей части воды.

Для гранулирования стренг используется гранулятор марки SL-GR-2.200. Высушенные стренги попадают гранулятор, где рубятся на мелкие цилиндрические гранулы. Эти гранулы поступают на вибросито ZDS 11-4, где от всей массы гранул отсеиваются самые крупные и самые мелкие гранулы. Постоянство размеров гранул ПЭТ-композиции очень важный параметр. При наличии очень больших и очень маленьких частиц, в процессе перехода в вязкотекучее состояние

слишком маленькие частицы будут забивать оборудование, в свою очередь крупные частицы будут расплавляться в расплаве медленно, повышая вероятность появления в расплаве сгустков, которые могут забивать оснастку оборудования и вызывать его сбой.

Основная масса прошедших отбор гранул подается смеситель непрерывного действия MVP 2500, который выполняет сразу несколько функций (создает запас гранулята, позволяющий некоторое время не использовать станцию фасовки, установить новый поддон, устранить неполадки на линии экструзии. Одновременно с этим происходит равномерное перемешивание и распределение по всему объему бункера. В результате этого колебания состава гранулята не происходит, и вся партия производится с одинаковым гранулометрическим составом). Из смесителя гранулят вакуумным загрузчиком транспортируется в загрузочный бункер станции фасовки открытых мешков ФСКМ-Ш. Гранулят из бункера станции фасовки поступает мешок, установленный на ленточном транспортере, оснащенном весами. Когда масса мешка достигает 25 кг, мешок двигается по конвейеру, где его верхняя часть прошивается мешкозашивочной машиной Keestar GK 35-2С, а на его прежнее место оператор устанавливает новый пустой мешок, куда продолжает сыпаться гранулят. Запакованные мешки укладываются на поддон. Поддоны погрузчиком TOR CPCD20 транспортируются в зону хранения готового гранулята

Каждая партия произведенного гранулята проходит контроль качества. У полученной композиции оценивается показатель текучести расплава в соответствии с ГОСТ 11645-73. Так же у материала определяют характеристическую вязкость по [12]

2.3 Процесс выпуска мононити [81, 82, 83, 84, 85]

Второй большой частью предприятия является линия по выпуску монофиламентной нити (мононити). В данном проекте планируется выпускать мононить двух видов. Два сорта нити будут отличаться диаметром прутка. Прутки диаметром 2 мм и 3 мм будут предназначены для производства щеток для подметательной техники. Рабочая часть техники показана на рисунке 39 Нити будут нарезаться на прутки по 1 м и паковаться в полиэтилен по 2 кг.



Рисунок 39 – Рабочая часть подметательной машины

Так же будет выпускаться более тонкая нить для ручных щеток и метел. Ее диаметр будет 0,5 мм. Данный вид нити будет выпускаться в бобинах с весом нетто 1 кг.

Процесс формования мононити имеет ряд особенностей, которые описаны в пункте 2.3.1

2.3.1 Теоретические основы формование волокна

Формование волокна представляет собой процесс экструзии расплава или раствора полимеров через фильеру, имеющую ряд симметрично расположенных отверстий малого диаметра, в результате чего образуются жидкие полимерные струи. Последующая обработка струй включает вытяжку расплава, охлаждение и холодную вытяжку. Диаметр полученных волокон значительно меньше диаметра струй. Волокна анизотропны, механически очень прочны

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

69

и практически полностью кристалличны. Таким образом, в процессе производства волокон происходит не только их формование, но и создание структуры [26, 86].

Вторично переработанный ПЭТ из использованных бутылок хорошо подходит для выпуска волокон, потому что волокна требуют меньшей характеристической вязкости, чем бутылки для напитков, а переработка в расплаве обычно приводит к снижению характеристической вязкости полимера. Однако обычно необходима более высокая характеристическая вязкость, так как потребность в высоких механических свойствах становится более важной.

а) Течение расплава в фильере. Фильеры обычно представляют собой короткие капилляры, у которых $1 < L/D_0 < 5$. Канал фильеры имеет плавный контур, что позволяет придать потоку на входе форму «рюмки» (рисунок 40) и свести до минимума искажения экструдата, обусловленные эластическим восстановлением. Используя фильеры определенной формы, можно выпускать волокна фигурного сечения. Из-за высокоэластического восстановления форма экструдата отличается от формы отверстия. Даже в прямых фильерных головках течение нельзя считать чисто вискозиметрическим, поскольку величина L/D_0 мала; эффект входа вносит преобладающий или по крайней мере существенный вклад в величину давления, необходимого для формования.

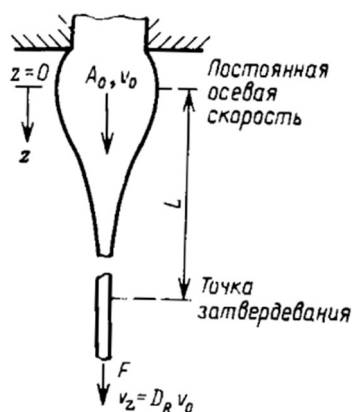


Рисунок 40 – Схема процесса формования волокна из расплава

б) Вытяжка волокон из расплава. Между окончанием постэкструзионного разбухания экструдата и началом вытягивания волокон из расплава нет четкой границы. Оба процесса протекают параллельно, особенно вблизи выхода из формующей оснастки, где обычно наблюдается интенсивное разбухание струй экструдата. Из экспериментальных данных следует, что при фильерной вытяжке волокна из расплава площадь поперечного сечения волокна на участке от выхода из фильеры до приемных роликов гиперболически уменьшается.

Сейчас наибольшее внимание привлекают к себе две проблемы, связанные со стабильностью процесса вытяжки волокна из расплава, а именно: резонанс при вытяжке и волоконформуемость. При наличии резонанса при вытяжке наблюдается регулярная и постоянная периодичность изменения диаметра вытягиваемого волокна. Волоконформуемость означает способность полимерного расплава растягиваться без разрыва из-за образования «шейки» или когезионного разрушения. Физически явление резонанса при вытяжке можно представить себе следующим образом. На участке между выходом из фильеры и тянущими роликами общая масса экструдированного материала может меняться во времени, поскольку, несмотря на постоянство скорости поступления материала на этот участок, скорость отвода массы не контролируется (регулируется только скорость отбора волокна, но не его диаметр). Поэтому, когда вблизи приемных роликов нить утончается, то рядом с этим местом диаметр нити

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

70

увеличивается, что приводит к чередованию толстых и тонких участков нити. Вскоре утолщенный участок нити попадает на приемные ролики. Скорость отвода массы увеличивается, вследствие чего нить снова утончается, и возникает периодическое изменение диаметра. Увеличение времени пребывания на участке вытяжки приводит к уменьшению частоты колебаний диаметра волокна.

При изотермической вытяжке объемный расход материала не оказывает влияния на резонанс. Резонанс при вытяжке наступает при критическом значении кратности вытяжки (т.е. отношения скорости нити на тянущих роликах к скорости нити на выходе из фильеры). Для практически ньютоновских жидкостей (таких, как расплавы полиэтилентерефталата и полисилоксана), критическое значение кратности вытяжки равно примерно 20. Для псевдопластичных и вязкоупругих полимерных расплавов (таких, как расплавы ПЭВП, ПЭНП, ПС, ПП) критическая кратность вытяжки может быть не выше 3[87]. С уменьшением кратности вытяжки и протяженности участка вытяжки уменьшается отношение максимального значения диаметра волокна к его минимальному значению.

в) Образование надмолекулярных структур при формовании. Исследования деформационной кристаллизации ПЭВП, которые проводил Келлер [88, 89], показали, что зародыши кристаллизации, появляющиеся в растягиваемом расплаве, располагаются вдоль линии, группируясь в фибриллы, в отличие от точечных зародышей, рост которых приводит к росту сферолитов. Это явление получило название фибриллярного зародышеобразования, при котором фибриллы располагаются параллельно направлению вытяжки. Кристаллиты растут в плоскости, перпендикулярной направлению вытяжки. Поэтому результирующая надмолекулярная структура имеет центральный стержень, образованный сильно вытянутыми фибриллярными зародышами, на котором перпендикулярно направлению вытяжки растут складчатые ламели. В целом образующаяся надмолекулярная структура сильно напоминает структуры, кристаллизующиеся при перемешивании из низкоконцентрированных растворов, отличаясь от них наличием большого числа межкристаллитных связей. Оказывается, природа и протяженность этих проходных молекул в основном и определяют механические характеристики закристаллизованного в таких условиях полимера. Морфологические детали структуры, полученной в условиях фибриллярного зародышеобразования, представлены на рисунке 41. Числа под рисунками – степень вытяжки. Стрелками показано направление вытяжки.

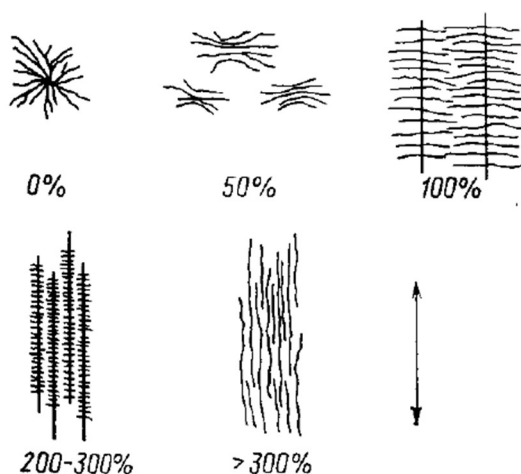


Рисунок 41 – Схематическое представление морфологии цис-полиизопрена при различной степени вытяжки

г) Влияние холодной вытяжки. Реализовать перестройку молекулярных цепей ниже температуры плавления можно, подвергая полимер отжигу или добываясь перегруппировки и

выстраивания цепей в определенном направлении при помощи ряда технологических операций, составляющих методы «холодного формования». К этим методам относятся прежде всего холодная прокатка и холодная вытяжка, которые производят при температуре, лежащей между температурами T_g и T_m .

Исходная надмолекулярная структура полимера обычно представлена кристаллитами, образованными из складчатых ламелей и сгруппированными в сферолиты.

Аморфная фаза располагается у поверхностей ламелей в виде свободных петель и проходных молекул, соединяющих друг с другом соседние сферолиты. Таким образом, подлежащая рассмотрению структура представляет собой композицию, состоящую из каучукоподобной аморфной фазы и твердых кристаллов, содержащих дефектные участки. Можно ожидать, что деформация такого материала будет сопровождаться, как и в любом другом кристаллическом веществе, изменениями кристаллической решетки. Кроме того, деформация может сопровождаться взаимным проскальзыванием ламелей и, наконец, даже их разрушением, вызванным вытягиванием и выпрямлением цепей. При всех этих изменениях кристаллической фазы основное сопротивление деформации будет оказывать аморфная фаза.

Описанные выше превращения приводят не только к изменению морфологии, но также и к изменению формы деформируемого образца. Растяжение образца не носит однородный характер, а развивается с образованием и распространением шейки (уменьшении площади поперечного сечения), возникающей вначале в каком-либо месте растягиваемого образца. Кривая напряжение деформация и конфигурации образца, соответствующие разным ее участкам, приведены на рисунке 42.

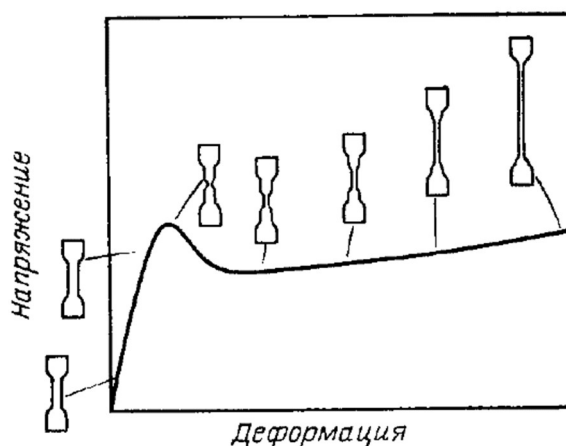


Рисунок 42 – Схематическая кривая напряжение-деформация для частично кристаллического полимера

Момент образования шейки совпадает с максимумом напряжений. Процесс холодной вытяжки (или распространения шейки) соответствует слабо наклонному участку кривой. Предшествующее хрупкому разрыву упрочнение проявляется в увеличении наклона последнего участка кривой. Шейкообразование и холодная вытяжка имеют место также при одноосном растяжении волокон и пленок. После формования волокно для увеличения модуля упругости обычно подвергают вытяжке.

Большой интерес, проявляемый промышленностью к таким изделиям, послужил причиной интенсивных исследований морфологических изменений, происходящих в волокне в процессе холодной вытяжки. Результаты этих исследований показали, что образование шейки не связано с локальными повышениями температуры, которые вызывали бы плавление кристаллитов и приводили к течению полимера, сопровождающемуся изменениями структуры.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

72

Более того, даже допущение об общем размягчении растягиваемого образца не позволяет объяснить механизм шейкиобразования. Оказывается, образование шейки является результатом разрушения кристаллитов поликристаллических композитов, инициированного напряжениями. Молекулярную модель морфологических изменений, происходящих при холодной вытяжке (образовании шейки), можно описать следующим образом (рисунок 43) [81, 82].

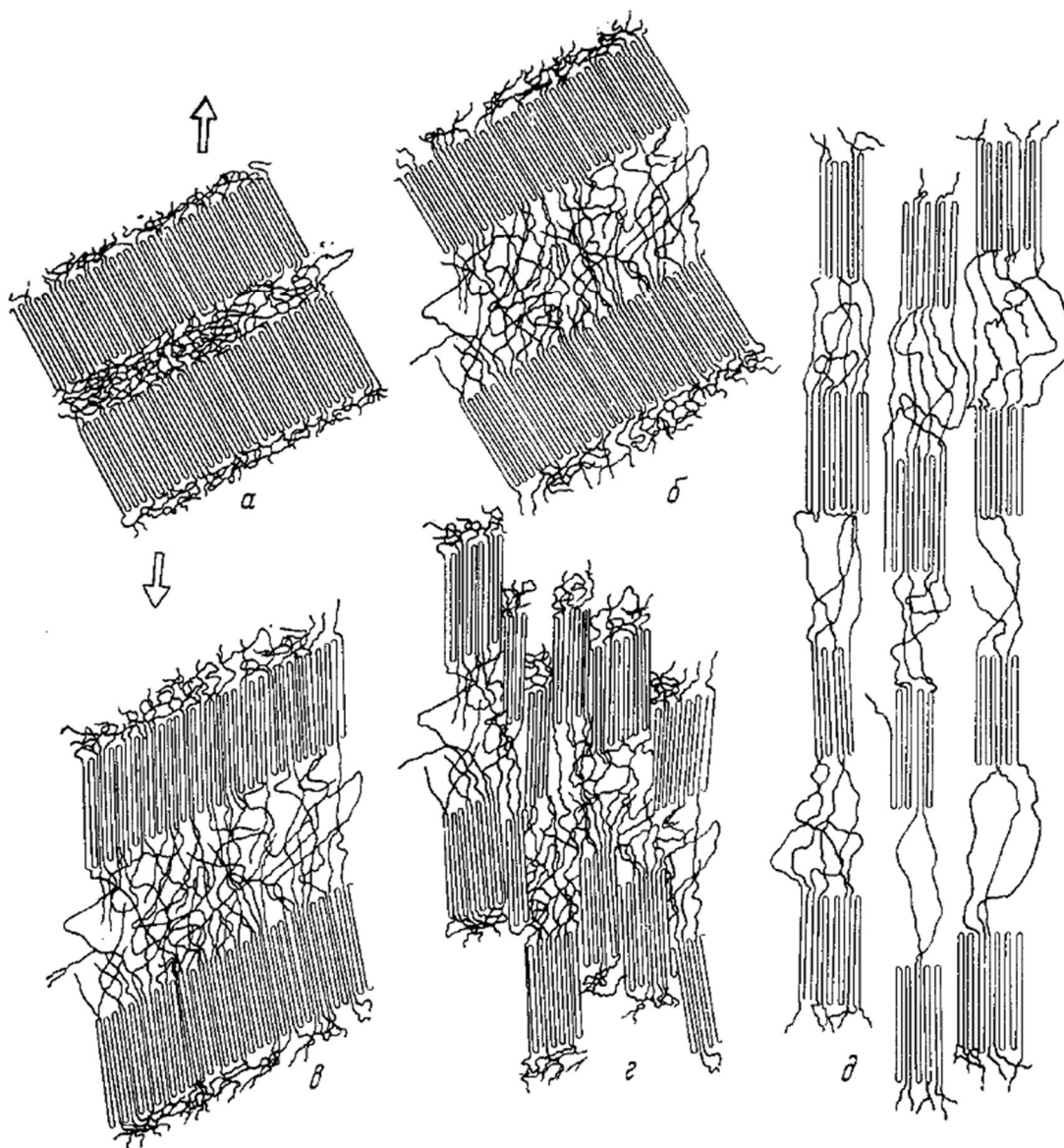


Рисунок 43 – Различные стадии перестройки структуры частично-кристаллического полимера в процессе ориентации

1) Ламели жестко проскальзывают относительно друг друга. Ламели, параллельные направлению вытяжки, не могут проскальзывать. В результате сферолиты становятся анизотропными. На этой стадии, которой соответствует начало шейкиобразования, деформация реализуется практически целиком за счет межламелярной аморфной фазы (рис. 46, а, б, в).

2) Когда проходные молекулы аморфной фазы оказываются практически полностью выпрямленными, начинается вытягивание цепей из ламелей (рис. 46, а).

3) Разрушение ламелей происходит вследствие вытягивания и распутывания цепей; вытянутые цепи по-прежнему связывают обломки ламелей (рис. 46, г).

4) Обломки ламелей проскальзывают в направлении вытяжки и выстраиваются в правильные ряды. Теперь они образуют фибриллы, состоящие из чередующихся кристаллических участков и участков вытянутых аморфных цепей, которые могут также содержать свободные концы и складки цепей. Таким образом, ламель разрушается на фрагменты, которые в конечном итоге выстраиваются в направлении вытяжки (рис. 2.4, д). Проходные молекулы, соединяющие эти , обломки структуры в направлении вытяжки, обеспечивают прочность микрофибрилл в волокне.

Таким образом, при выпуске волокна основной целью технологических приемов воздействия на надмолекулярную структуру является повышение числа проходных молекул. Если вытяжка происходит при повышенной температуре и проводится сравнительно медленно, перегруппировавшиеся обломки разрушенной структуры стремятся вновь восстановить ламелярную морфологию. Изложенное показывает, что правильный выбор технологии холодной вытяжки (скорость растяжения и температура) наряду с выбором исходной структуры, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, играет ключевую роль в производстве ориентированных волокон.

2.3.2 Сырье для выпуска монопнити

Основой композиции для выпуска монопнити послужит ПЭТ-флекс, процесс производства которого описан выше. Так же в неё будут вводиться краситель (суперконцентрат) для придания товарного вида выпускаемой продукции.

Для обеспечения контроля качества выпускаемой продукции флекс должен иметь определенную чистоту материала, определенную влажность

Монопнить формуют из расплава, используя ПЭТ с молекулярной массой $30-40 \times 10^3$ (для технической нити). В ПЭТ должно содержаться.

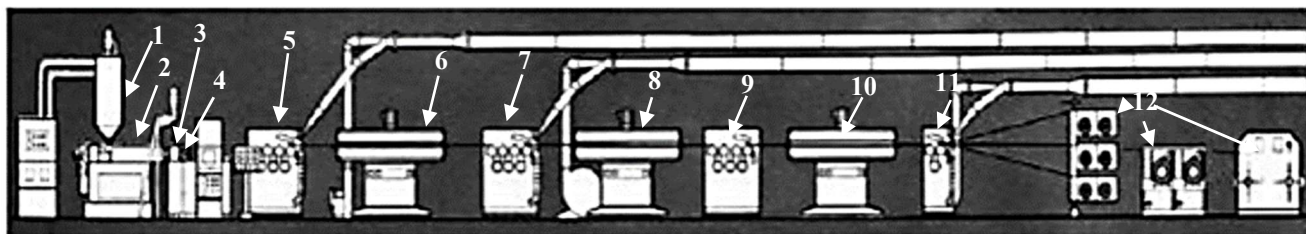
В таблице 21 представлены показатели ПЭТ-флекса, определяемые на входном контроле.

Таблица 21 – Контролируемые показатели при входном контроле ПЭТ флекса

Характеристика	Показатель
Молекулярная масса	$30-40 \times 10^3$
Содержание влаги, %, не более	0,03
Сухой остаток, %, не более	0,06
Содержание TiO_2 , %	0,05-2
Содержание красителя, %	0,4-2
Концевых групп $COOH$, г-экв/т, не более	40
Характеристическая вязкость $Pa \times c$ ($280^\circ C$)	200-700

2.3.3 Описание технологического процесса

Наиболее распространенным вариантом исполнения линий для производства монопнитей является вариант с двухступенчатым вытягиванием. Предварительное вытягивание в данном проекте предусмотрено в горячей воде. Схема линии по выпуску ПЭТ-монопнити изображена на рисунке 44.



1 – сушилка; 2 – экструдер; 3 – фильера; 4 – охлаждающая ванна; 5, 7, 9 – вытяжные станы; 6, 8 – камеры вытягивания, обогреваемые горячим воздухом; 10 – камера термообработки, обогреваемая горячим воздухом; 11 – приемный стан; 12 – разные виды намоточных устройств

Рисунок 44 – Схема линии по выпуску ПЭТ-мононити

ПЭТ-хлопья и суперконцентрат RL 126962 в пропорции 100:2 смешиваются в вертикальном смесителе AD-800. Полученная смесь по шнековой выгрузке ШТ-ПЭТ поступает в инфракрасную сушилку-кристаллизатор ВМQХ-300. Во избежание распространения пыли и порошка химических добавок агрегаты, отвечающие за транспортировку оснащены гибкими кожухами, которые удерживают транспортируемый материал внутри оборудования. Данный аппарат представляет собой длинный горизонтальный барабан с внутренними витками. Сам барабан вращается, заставляя материал двигаться по канавкам в барабане и продвигаться вглубь сушилки-кристаллизатора. Внутри сушилки расположены мощные инфракрасные лампы, которые нагревают материал до температуры 140°C. Медленно продвигаясь по обогреваемому барабану в течение 20 минут смесь сушится.

Покидая сушилку с влажностью не более 0,02%, материал по шнековой выгрузке подается в загрузочный бункер двухшнекового экструдера Xinda SHJ 75, откуда равными порциями затягивается в материальный цилиндр аппарата. Температура в материальном цилиндре плавно повышается от 230 до 280 °С. Под действием высоких температур и трения, которое создает уменьшающаяся к фильерной части высота витков шнека, материал переходит в вязкотекучее состояние, образуя однородный полимерный расплав. Геометрия шнека в экструдере оптимально соответствует характеристикам перерабатываемого сырья, обеспечивая высокую однородность расплава и равномерность температуры расплава во всем диапазоне рабочих скоростей, что в значительной степени определяет качество вырабатываемых мононитей. Расплав продвигается по материальному цилиндру, двигаясь к экструзионной головке. В экструзионной части экструдера установлен насос расплава, который обеспечивает постоянство давления расплава перед формовочным блоком, независимого от подачи. Постоянство давления обеспечивается точностью изготовления шестерен дозирующего насоса и выдерживанием скоростного режима его привода в требуемом диапазоне. Расплав, подающийся под давлением в экструзионную головку, требует фильтрации, чтобы избежать засорение каналов экструзионной головки. Далее подробнее остановимся видах фильтров расплава и их выборе для данной задачи.

Вторичные полимеры, в силу своего происхождения, всегда содержат такие примеси, как грязь, целлюлозные материалы, фольга, металлические обломки, волокна, стекло, включения несовместимых полимеров, имеющих более высокую температуру плавления и др. Практически во всех современных системах механической переработки установлен блок фильтрации расплава, на котором загрязнения устраняются, что позволяет повысить качество вторичного полимера. Значимость фильтрации в процессе рециклинга не следует недооценивать, поскольку эта стадия позволяет получать материал практически с нулевым содержанием примесей, что определяет его более высокую стоимость по сравнению с нефильтрованным вторичным материалом. Большинство методов фильтрации, используемых в рециклинге, заимствовано из технологии получения первичных полимеров, в которой они применяются для улучшения обратного смешения, тщательного отбора гелей, неразбитых комков и случайных примесей.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

Цель фильтрации расплава – улучшить качество полимера путем сепарации случайно попавших загрязнений (бумаги, металла, дерева и др.), удаления нерасплавленного материала и гелей, часто возникающих из-за образования поперечных связей, гомогенизации расплава, выравнивания пиков давления и минимизации закупорок. Помимо повышения качества сырья, применение фильтров позволяет повысить производительность, а также предохраняет формирующий инструмент и другие части оборудования от повреждений.

За последние годы появилось более десятка новых моделей фильтров, отличающихся по способу управления, конструкции, сроку службы, цене, уровню. Кроме того, фильтры также отличаются по типу полимера, на работу с которым они рассчитаны, уровню и характеру загрязнений в расплаве, и достигаемой степени очистки. Таким образом, выбор наиболее подходящего фильтра определяет общее качество переработки. При выборе фильтра следует учитывать следующие параметры: тип примеси, уровень загрязнения (в объемных процентах), а также размер частиц и их твердость. Важными характеристиками материала являются тип полимера, добавки (стекловолокно, мел и др.), вязкость расплава при заданной температуре и производительности, и, кроме того, уровень налипания на стенки. Помимо технических характеристик, большое значение имеют параметры, определяющие рентабельность, удобство в эксплуатации и стоимость оборудования. К ним относятся уровень фильтрации и работа фильтра (например, требуемая тонкость фильтра), допустимый срок службы, пропускная способность и площадь рабочей поверхности фильтра (например, если площадь рабочей поверхности слишком мала, то создается слишком высокий перепад давления, в результате чего мягкие примеси, такие как бумага, продавливаются через сетку), минимальный градиент давления по обе стороны фильтра (с целью уменьшения нагрева и усилия сдвига в расплаве), минимальное время нахождения расплава в фильтре, уровень пропускной способности, допустимая продолжительность остановки линии для замены фильтра, требуемый уровень технического обслуживания, а также необходимость непрерывной или прерываемой фильтрации (например, непрерывная фильтрация предпочтительна при производстве узкой пленки экструзией с раздувом).

В экструзионных линиях фильтры обычно расположены непосредственно между наконечником шнека и сеткой и закрепляются с помощью фланцевого переходника. Важной проблемой также является возможная утечка расплавленного полимера. Данная проблема устраняется различными способами, например, с помощью регулировочных колец или за счет «отсечения» полимера. В первом поколении устройств смена фильтра представляла собой слайдовый механизм, более новые модели оснащены устройствами для поддержания постоянного потока и давления и зоной обратной промывки фильтра. Существует две основные категории фильтров: фильтры периодического и непрерывного действия. Использование фильтров непрерывного действия не требует остановки технологического процесса. Эта категория фильтров включает в себя ряд различных моделей.

а) Фильтры периодического действия. Первое автоматическое устройство замены сеток, спроектированное компанией Beringer, представляло собой слайдовый механизм. Его разработка явилась технологическим прорывом в экструзии, поскольку применение этой системы позволяло избежать остановки линии для ручной замены фильтра. Данное устройство представляло собой поршневую кассету, передвигаемую гидравлически, которая состояла из распределительной решетки и сит. Забитые сита сдвигались в сторону, и на их место сразу устанавливались новые. В качестве уплотнителей использовались запирающие болты и зажимные кольца. По мере закупоривания фильтра, уплотняющая сила росла одновременно с увеличением давления на выходе, что являлось сигналом для замены сита. Однако при смещении кассеты в расплав попадал воздух, что вызывало повреждение конечного продукта. Попадание воздуха в систему является крайне нежелательным при выдувании пленки или производстве нитей, при производстве гранулята попадание воздуха в расплав во время замены сита приводит к обламыванию волокна. Применение моделей с функцией поддержания постоянного потока и давления позволяет избежать подобных перебоев в работе линии. Фото такого фильтра представлено на рисунке 45.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

76



Рисунок 45 – фото фильтра периодического действия

Основное преимущество кассетных фильтров – их относительно низкая стоимость. Тем не менее, при работе с сильно загрязненным материалом возникает необходимость слишком часто останавливать линию – в некоторых случаях каждые 10 минут. Это требует частого вмешательства оператора, потери времени на обслуживание фильтрадлительного простаивания линии во время замены сита. При этом также происходит охлаждение расплава, что приводит к повреждению оборудования и образованию черных точек. Таким образом, для работы с большинством вторичных полимеров данный тип фильтров не подходит.

б) Фильтры непрерывного действия. Существует большое количество разновидностей фильтров непрерывного действия. Их основная черта – минимальный перепад давления при замене сетки, что обеспечивает более плавную работу линии, а также более высокий уровень фильтрации, определяющий качество продукции. К фильтрам непрерывного действия относятся: ленточные фильтры с внутренним уплотнителем, поршневые фильтры и фильтры с вращающимися дисками. В более сложных моделях поток расплава разделяется на два ручья, проходящие через фильтры в подвижных поршнях или во вращающемся колесе.

1) Непрерывные ленточные фильтры. В ленточных фильтрах установлено сито, скользящее через фильтруемый расплав. Длинная лента обратного голландского сплетения из нержавеющей стали (рисунок 46) разматывается из катушки и затягивается в устройство замены через зону водяного охлаждения с определенной скоростью, которая зависит от уровня давления расплава на выходе, возрастающем по мере закупорки фильтра.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

77



Рисунок 46 – Непрерывный ленточный фильтр (High-Technology Corp.) [90]

Интересной особенностью данных фильтров является образование на входе и выходе изоляции из охлажденного водой полимера, препятствующей утечке расплава (рисунок 47).

Каждый раз при необходимости замены закупоренного участка сита пластиковая пробка растапливается.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

78

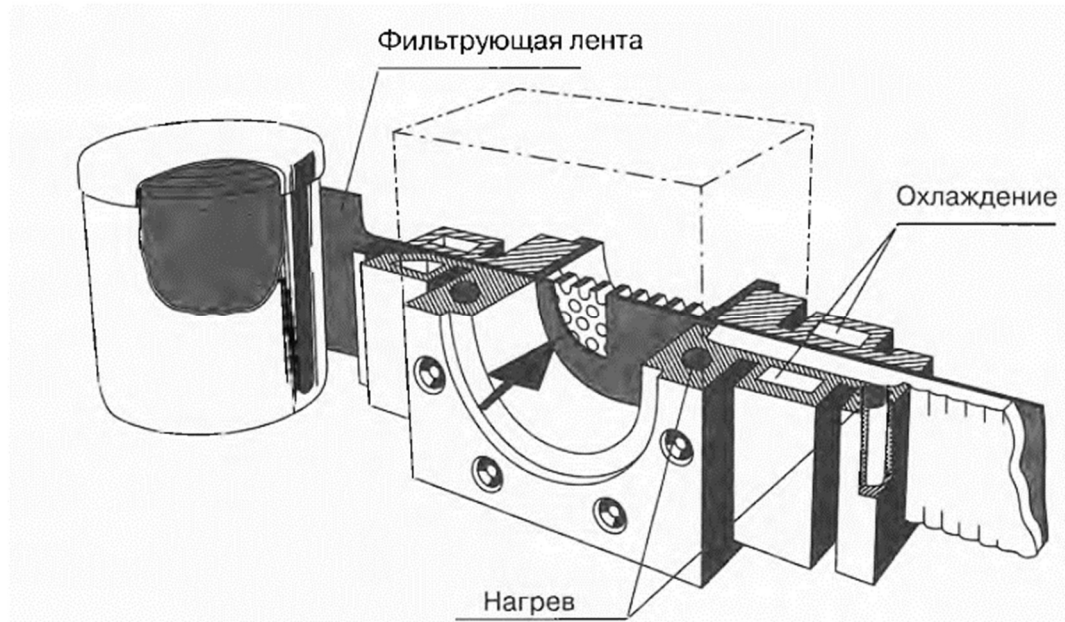


Рисунок 47 – Принцип работы непрерывного ленточного фильтра

2) Фильтры обратной промывки. При работе с сильно загрязненными полимерами замену фильтра необходимо проводить чаще, поэтому в данном случае предпочтительно использование фильтров непрерывного действия с автоматической обратной промывкой. В зависимости от состава примесей и степени загрязненности расплава промывку и повторное использование фильтра можно осуществлять до 30 раз. Для промывки обычно используют боковой поток расплава, отведенный от основного потока. За счет давления расплава на выходе расплавленный полимер смывает отфильтрованные частицы с сетки. Процесс промывки может автоматически контролироваться за счет повышения давления на входе фильтра. По некоторым данным обратная промывка позволяет заменять фильтр в 50-100 раз реже. Существуют модели данного типа разных размеров и производительностью свыше 10 тонн в час. В зависимости от степени загрязнения, на промывку фильтра затрачивается 5-10% расплава, что в некоторых случаях значительно меньше, чем при работе с более примитивными моделями. Достоинства фильтров обратной промывки (возможность непрерывной работы производства; промывка сита резервным потоком расплава, и, как следствие, многократное использование фильтра (срок службы фильтра определяется типом загрязнений, вязкостью расплава и материалом фильтра); снижение затрат на фильтр.

Непрерывные поршневые фильтры. В поршневых фильтрах фильтруемый расплав разделяется на два ручья и пропускается через две (или четыре) сетки. После фильтрации оба ручья снова сливаются на выходе фильтра в единое русло. По мере закупорки сит растет давление на них расплава, что является сигналом для автоматического поочередного переключения поршней, в которых сита закреплены, на режим обратной промывки. Во время промывки один из ручьев перекрывается, и промывные клапаны в этом канале проталкивают расплав в противоположном направлении. Таким образом, технологический процесс не останавливается и расплав продолжает фильтроваться по свободному каналу, в то время как сито в другом канале очищается путем обратной промывки. Смытые с сита загрязнения вместе с промывающим потоком удаляются через обратный промывной клапан.

- Однопоршневые фильтры Обратная промывка производится автоматически, когда давление на сито достигает заранее установленного значения. Во время обратной промывки и замены сит два сита остаются в работе. Полная замена сит необходима лишь после заранее установленного количества операций обратной промывки (например, после 30 промывок).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

79

Преимуществами однопistonных фильтров являются их более низкая стоимость по сравнению с двухпistonными фильтрами, компактность, небольшое время удерживания расплава в каждой из сеток, а также предотвращение утечки за счет наличия промежутка между пистонном и корпусом.

- Двухпistonные фильтры. Двухпistonные фильтры, как понятно из названия, состоят из двух пистонов, в каждый из которых встроено одно или несколько сит (рисунок 48). На рисунках 49 и 50 изображена схема работы данных фильтров.

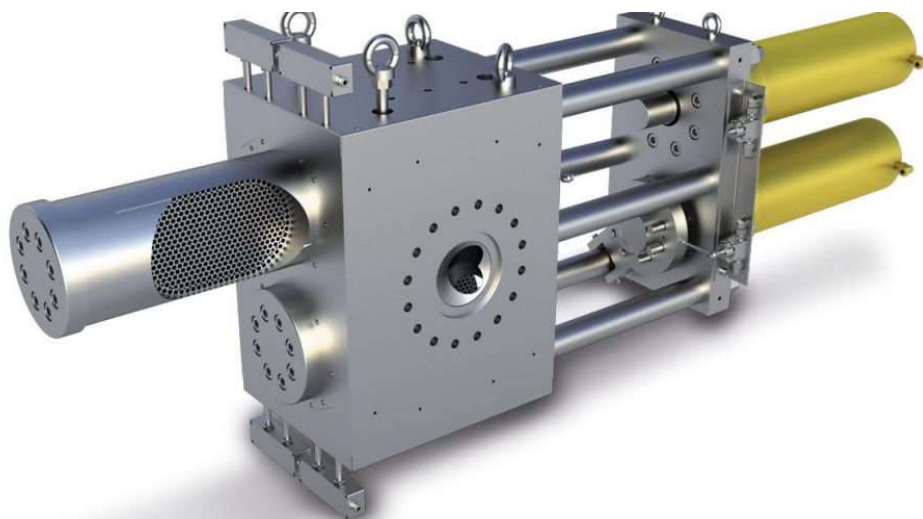


Рисунок 48 – Двухпistonный фильтр непрерывного для работы с сильно загрязненными полимерами

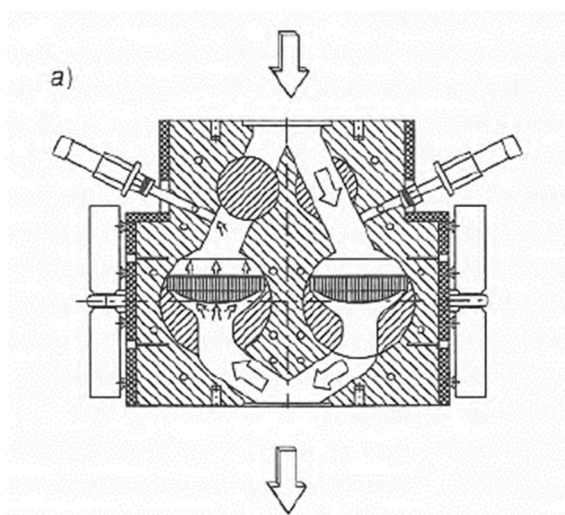


Рисунок 49 – Схема процесса обратной промывки в двухпistonном фильтре

Расплав разделяется на два ручья и пропускается через две сетки (а). По мере закупорки сит растет давление на них расплава, что является сигналом для автоматического поочередного переключения пистонов, в которых сита закреплены, на режим обратной промывки. Во время

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

80

промывки один из ручьев перекрывается, и промывные клапаны в этом канале проталкивают расплав в противоположном направлении (б). Таким образом, технологический процесс не останавливается и расплав продолжает фильтроваться по свободному каналу, в то время как сито в другом канале очищается путем обратной промывки. Смытые с сита загрязнения вместе с промывающим потоком удаляются через обратный промывной клапан.

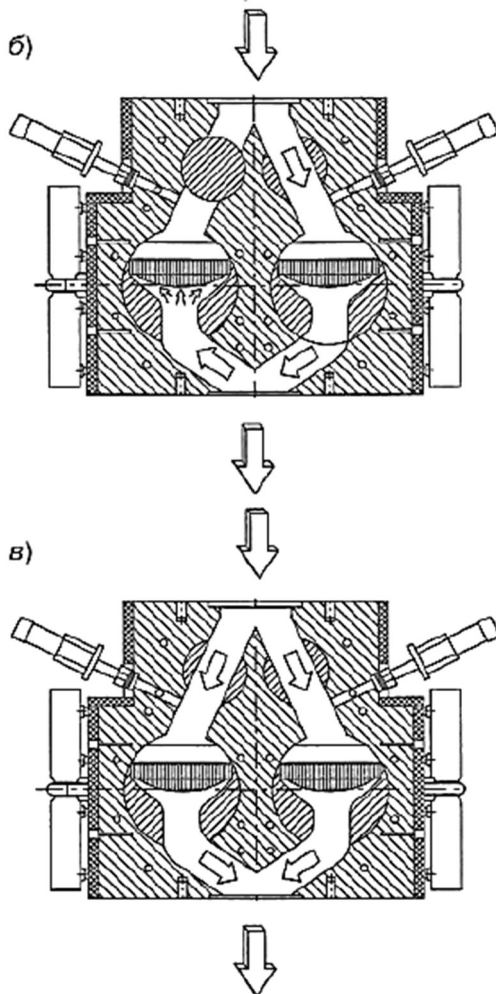


Рисунок 50 – Схема процесса обратной промывки в двухпistonном фильтре

С целью сведения нежелательных эффектов в технологическом процессе к минимуму, отверстие перекрестной зоны и длительность обратной промывки подбираются индивидуально. После того, как первое сито было промыто, выход закрывается запорной иглой, и болт обратной промывки убирается, при этом открывается доступ для потока расплава к новому фильтру. После короткого стабилизационного периода таким же образом промывается второе сито. Если давление или перепад давления не снижается до определенной отметки после нескольких промывок, то появляется световой или звуковой сигнал, обозначающий необходимость заменить фильтры. В целом обратную промывку фильтра можно проводить до тех пор, пока все загрязнения на фильтре не будут удалены, и необходимое давление не будет достигнуто.

При этом стандартный срок службы может быть увеличен в 20, 50 и более раз. Тем не менее, вязкость материала, степень загрязненности и тип примесей влияют на срок службы фильтра. Эти факторы также влияют на длительность обратной промывки и, соответственно, на затрачиваемый на нее объем расплава полимера.

Вращающиеся фильтры с самоочисткой. Вращающиеся фильтры с автоматической обратной промывкой, например, модель Gneuss RSF (Gneuss Kunststofftechnik GmbH) весьма удобны для работы со вторичными полимерами, в том числе с сильно загрязненным сырьем.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

81

Колесо фильтра с просверленными в нем отверстиями эксцентрически закреплено на экструзионной оси. Отверстия служат в качестве распределительной решетки, в которую вставляются комплекты фильтров. Скорость вращения колеса зависит от давления, повышающегося по мере закупоривания фильтра. Очистление сеток происходит автоматически с помощью механизма обратной промывки (рисунок 51). После каждого шага колеса небольшое количество полимера из профильтрованного потока набирается в шприцеобразный пистон и с высоким давлением подается на небольшой участок фильтра с обратной стороны. Та же операция повторяется последовательно несколько раз, пока комплект фильтров не будет полностью очищен.

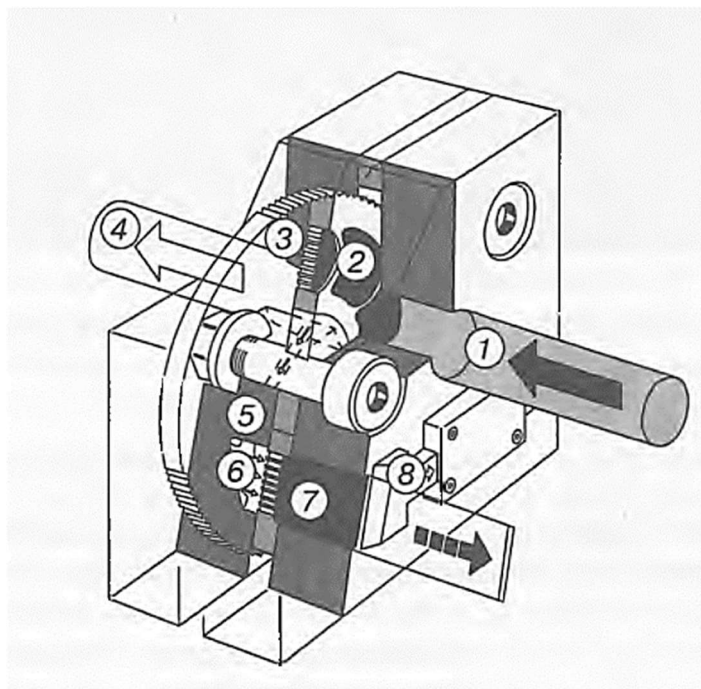


Рисунок 52 – Схема обратной промывки дискового фильтра Gneuss RSF

Небольшое количество полимера (около 5%) из профильтрованного потока набирается через узкий канал и подается в фильтр для обратной промывки: 1 – загрязненный расплав полимера; 2 – забитый фильтр налипшими шлаками; 3 – фильтровальный диск с 10-12-ю отверстиями для сит; 4 – профильтрованный расплав; 5 – канал обратной промывки; 6 – выходное отверстие канала обратной промывки; 7 – смытый шлак; 8 – промывной клапан (время открытия меньше 1 секунды).

Данная система позволяет использовать высокое давление для обратной промывки вне зависимости от давления расплава в системе. Более того, реологические характеристики фильтра и полная инкапсуляция диска в модели RSF позволяет работать с термочувствительными материалами (даже с мягким ПВХ). В небольшой канал, расположенный до фильтра, набирается небольшое количество очищенного полимера и подается на экструдер. Для фильтрации полимеров низкой вязкости (например, ПВХ), не образующих достаточно высокого давления на выходе, в качестве альтернативы используется пистонный метод обратной промывки. В отличие от фильтров с обратной промывкой (или самоочисткой) в модели Gneuss RSF используется принцип импульсной подачи промывающего расплава под высоким давлением. Таким образом, для промывки необходим значительно меньший объем расплава, что позволяет свести к минимуму перепад давления в основном потоке, негативно сказывающийся на технологическом процессе. Во время промывки малый выброс материала подается на узкое отверстие, и, таким образом, расход полимера очень мал (таблица 22). Более того, благодаря пошаговому вращению

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

82

комплекта фильтров вокруг промывного отверстия в данной модели достигается равномерное и полное их очищение. Другим преимуществом Gneuss RSF является реологически обтекаемая форма канала, так что расплав подается на фильтр по кратчайшему пути, и за счет этого время нахождения полимера в системе фильтрации минимально.

Таблица 22 – Преимущества дискового фильтра перед обычным фильтром обратной промывки при работе с пленкой из вторичного ПЭ на производительностях 500 кг/ч

Характеристика	Обычные фильтры обратной промывки	Дисковые фильтры (Gneuss RSF)
Фильтрующая поверхность/день	0,875 м ²	0,1 м ²
Время работы оператора/день	4 ч	15 мин
Затраты полимера	840 кг	60 кг
Давление напора	100 бар	3 бар

Важной особенностью является принцип импульсной подачи промывающего расплава под высоким давлением, что позволяет свести к минимуму потери полимера и перепад давления в основном потоке. Очищающую способность фильтров Gneuss RSF, пожалуй, наилучшим образом демонстрирует тот факт, что с помощью этих фильтров можно очищать такие загрязненные материалы, как ПВХ с обрезками медной проволоки. Входящий поток при этом может на 60-80% состоять из проволоки, и после очистки поток на выходе состоит из >99% ПВХ. Это весьма сложная задача в практическом плане, поскольку ПВХ обладает ограниченной термической стабильностью и при работе с этим материалом в системе создается крайне высокое давление.

Ниже представлено фото современного фильтра обратной промывки от компании Gneuss RSF – рисунок 53.

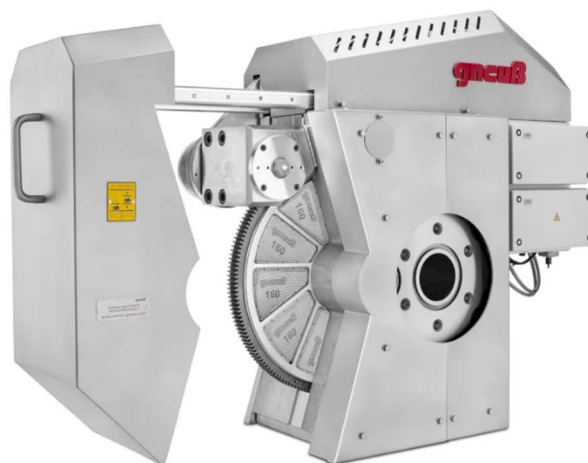


Рисунок 53 – Современный фильтр расплава с функцией самоочистки

3) Лазерные фильтры. Так называемые лазерные фильтры представляют собой стальные диски с отверстиями, проделанными с помощью лазера (рисунок 54).



Рисунок 54 – Лазерные фильтры производства компании Егета для фильтрации сильно загрязненных полимеров

Они используются вместо обычных фильтров. Число отверстий в лазерном фильтре может составлять от 600 тыс. до 3 млн, что эквивалентно 100-150 ситам. Отверстия, «просверливаемые» лазером, имеют гораздо меньший диаметр (например, 150 нм), по сравнению с отверстиями, просверленными обычной дрелью, что позволяет увеличить их количество на единицу поверхности и тем самым повысить качество фильтрации. Отверстия самоочищаются, прожигаются в направлении движения потока. Данный тип фильтра является частью комплекса по переработке пластика, разработанной компанией Егета. Поток полимера непрерывно пропускается через лазерный фильтр и остающиеся на его поверхности загрязнения счищаются вращающимися скребками, направленными от края к центру (рисунок 55).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

84

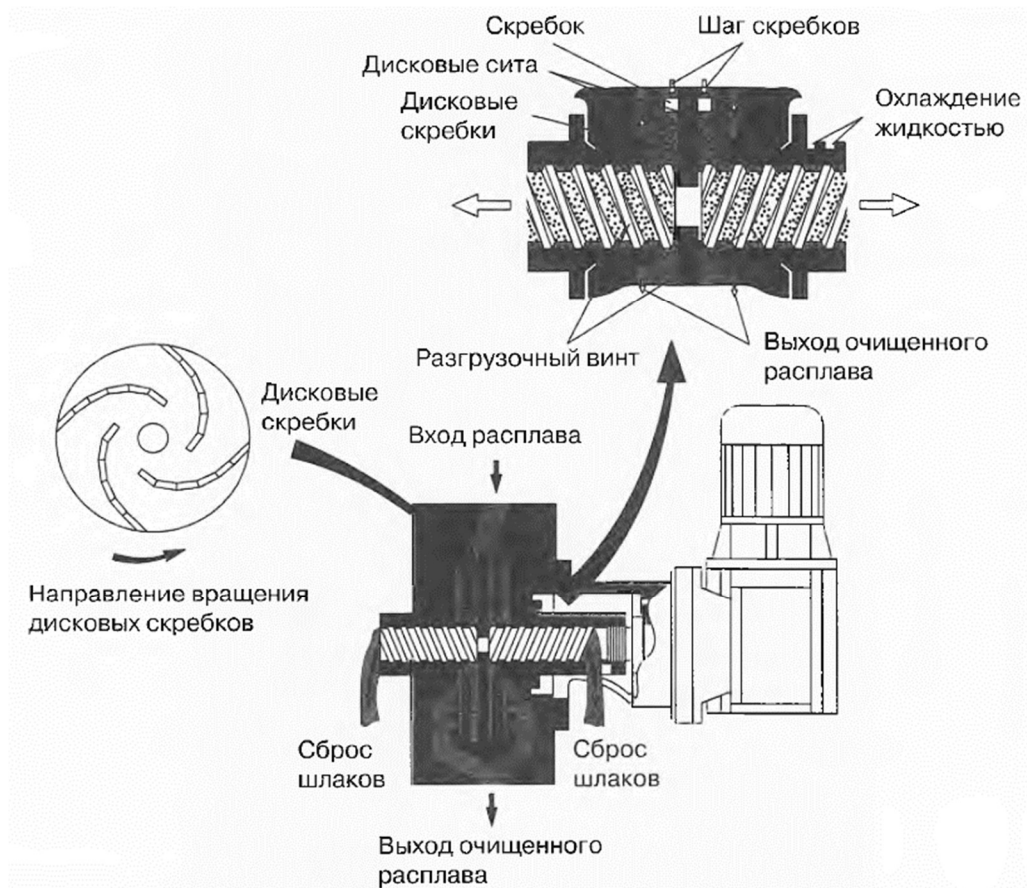


Рисунок 55 – Принцип работы лазерного фильтра Erema

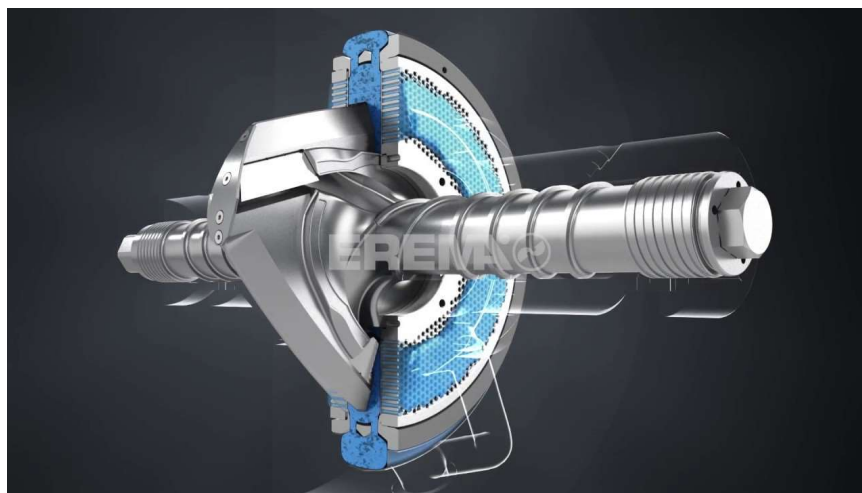


Рисунок 56 – Принцип работы лазерного фильтра Erema

Гладкая и твердая поверхность перфорированного диска позволяет легко проводить очистку с помощью постоянно медленно вращающихся скребков. Загрязнения концентрируются и удаляются с помощью коаксиальных винтовых транспортеров. Таким образом, от фильтра непрерывно отходит поток сконцентрированных примесей и поток очищенного полимера. Лазерные фильтры разработаны для работы с сильно загрязненными вторичными полимерами (5-10 %об.). Если примесями являются мягкие материалы (такие как дерево, бумага, алюминий, медь или высокоплавкий пластик), срок службы фильтра увеличивается до 1000 ч.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

85

В линии по выпуску монопнети предусмотрено размещение самоочищающегося фильтра расплава непрерывного действия НФ-250Н. Фильтр данного типа обеспечит оптимальные технологические условия фильтрования расплава.

Очищаясь от примесей, поток расплава поступает в экструзионную головку с круглой фильерой с каналами для формования волокна определенного диаметра. Особое внимание уделяется обеспечению равнодлинности проточных каналов формовочного блока, обогреваемого электронагревательными элементами. Для равномерного обогрева фильеры с целью исключения колебаний толщины монопнитей из разных отверстий в ряде случаев используется не теплоноситель, а секторный обогрев электронагревателями (с автоматическим включением-выключением нагрева для групп отверстий при поступлении сигнала от электронного прибора контроля диаметра монопнитей). Экструдированные из расплава монопнити, выходящие из кольцевой фильеры, охлаждаются в двухкамерной водной ванне RS Mashine BT-300 при температуре 60-70°C и затвердевают. Для исключения эллипсности сечения монопнитей варьируют расстояние от фильеры до поверхности воды.

На выходе из ванны монопнити заправляются в гребенку и обезвоживаются обдувочными соплами. При подаче воды в охлаждающую ванну рекомендуется исключить поперечное волнообразное колебание монопнитей, негативно влияющее на стабильность процесса. На входе и выходе из вытяжной ванны, где монопнити изменяют направление, установлены специальные ролики с рифленным профилем (рисунок 57), задающие требуемый путь монопнитей. В процессе растяжения монопнитей контролируют параллельность их хода и постоянство температуры воды в ванне.

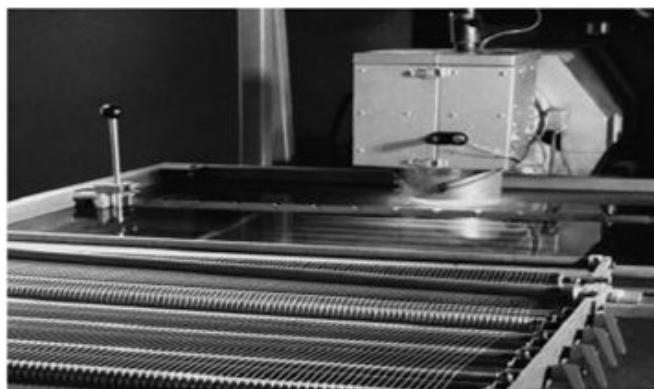


Рисунок 57 – Заправочная часть линии

Волокна, двигаясь по рифленным роликам, подаются в зону вытяжки (рисунок 58). В данной зоне расположены 2 комплекта вытяжных станов RS Mashine D-10 и камер термообработки RS Mashine HC-5000. Вытягивание монопнитей осуществляется за счет соотношения скоростей вытяжных станов. В камерах термообработки поддерживается температура 150 °С, которая обеспечивается потоками горячего воздуха, который равномерно подается в камеру по всему периметру движения материала. При этом обеспечивается равномерность температуры в камере ($\leq \pm 1$ °С) и скорости воздуха ($\leq \pm 0,5$ м/мин) во всей зоне подачи. Вытяжные станы с растягивающей силой до 10 000 Н комплектуются в основном семью консольно закрепленными цилиндрами с износостойким покрытием (рисунок 59). Цилиндры приводятся в действие через редуктор и плоский ремень электронно-управляемыми двигателями постоянного тока.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

86

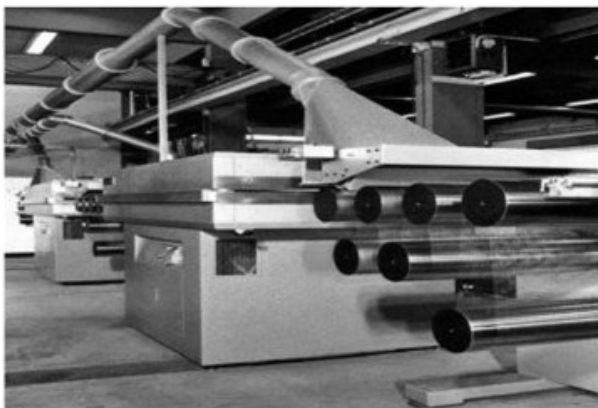


Рисунок 58 – Зона вытяжки мононити

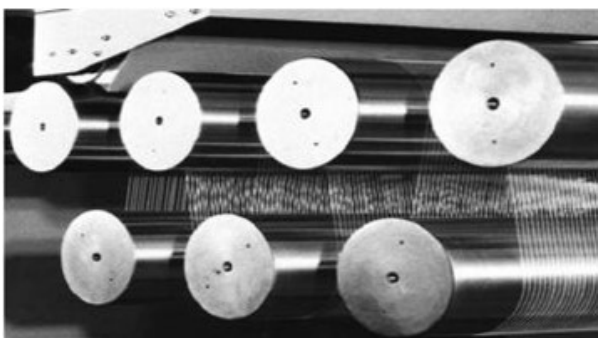


Рисунок 59 – Цилиндры вытяжного стана

Процесс вытяжки мононити проходит в 2 этапа. На первом комплекте вытяжных станов и камеры вытягивания (КВ) происходит растяжение мононити в 2 раза за счет разности скоростей вытяжных станов, расположенных после КВ. В КВ происходит нагрев волокна и переход его высокоэластичное состояние. В этом состоянии, при растяжении мононити, макромолекулы в материале ориентируются вдоль направления вытяжки и тем самым повышается продольная прочность волокна, происходит частичная кристаллизация аморфных участков в материале. Подробнее процесс вытяжки описан в подпункте 1.8. При вытяжке сокращается диаметр сечения формуемого волокна. Данный факт нужно учитывать при проектировании фильеры. На втором этапе волокно снова проходит термокамеру и вытяжные станы, растягиваясь еще в 2 раза.

После вытяжки волокно подается на стадию термообработки. Эта стадия предназначена для удаления из материала внутренних напряжений, полученный в результате предыдущих этапов формовки. Макромолекулы в материале, находящегося в высокоэластичном состоянии, релаксируют. Волокно проходит через камеру термообработки RS Mashine HC-5000, в которой поддерживается температура 200 °С, под натяжением в 5%, которое создается разностью скоростей вытяжных станов. Минувя камеру термообработки (ТО), материал попадает на приемочный стан, который подает мононити на устройства намотки или резки, в зависимости от диаметра мононити. Материал подается в устройства намотки RS Mashine BO-64 со скоростью 80-120 м/мин.

2.3.3 Контроль качества выпускаемой мононити

От каждой партии выпускаемой продукции отбираются образцы для лабораторных испытаний, с целью контроля качества производимой продукции.

Мононить контролируется по трем показателям:

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

87

- Относительная прочность, сН/текс (по методике согласно ГОСТ Р 57407-2017)
- Модуль упругости при растяжении, ГПа (по методике согласно ГОСТ Р 57407-2017)
- Относительное удлинение при разрыве, % (по методике ГОСТ 11262-2017)

На каждую партию выписывается документ о качестве, в котором указаны показатели контроля из лабораторных протоколов испытаний.

В процессе экструзии волокон неизбежно образование брака. В таблице 23 приведены виды брака, причины и способы их устранения.

					<i>ТПЖА. 703253.458 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		88

Таблица 23 – Виды брака, причины и способы их устранения

Дефекты	Причины возникновения	Способ их устранения
1	2	3
«Акуля шкура» -ребристое искажение поверхности экструдата с бороздками, идущими перпендикулярно направлению экструзии. Менее резкая форма дефекта – это матовость поверхность, при которой глянцевая поверхность не сохраняется.	Ускорение движения поверхностных слоев в тот момент, когда полимер покидает экструзионную головку (фильеру). Если скорость растяжения слишком высока, поверхностный слой полимера может действительно разрушаться, и в результате на поверхности выпускаемого изделия образуются характерные рубцы Полимеры с высокой вязкостью и узким молекулярно-массовым распределением наиболее подвержены дефекту.	Снижение скорости экструзии, повышение температуры экструзионной головки (особенно в области оформляющего канала).
Разрыв экструзионного потока – сильное искажение экструдата, который может принимать много различных форм: спиральные искажения, образование утолщений (типа бамбуковой палки), регулярная волнистость, случайные разрывы и т.д.	Критическая деформация, создаваемая неравномерной подачей (рывками) материала в фильеру – переход течения к скольжению.	Придание более обтекаемой геометрии каналов, повышение температуры вблизи стенок оформляющего канала. Уменьшение ММ полимера или его вязкости.
Резонанс при вытяжке экструдата. Возникает в процессах, когда экструдат подвергается воздействию свободного растяжения при формовании волокна. Проявляется в циклическом изменении размера экструдата.	Возникает выше некоторой критической степени вытяжки, пока полимер находится в состоянии расплава, и когда он наматывается и быстро охлаждается после намотки.	Уменьшение степени вытяжки. Снижение скорости выдавливания экструдата из фильеры.
Колебание толщины экструдата	Высокая скорость экструзии, низкая температура экструзии, «пульсация» расплава.	Повышение температуры экструзии, снижение скорости экструзии,

Изм

Лист

№ док-м.

Подпись

Дата

ТТЖА.703253.458 ПЗ

89

Лист

2.4 Общие сведения технологического раздела

В данном проекте использовано оборудование, представленное в таблице 24.

Таблица 24 – Список подобранного оборудования

Оборудование	Характеристики
1	2
Погрузчик TOR CPCD20	Вес: 3,2 т Грузоподъемность: 2 т Высота подъема: 4,5 м Размер вилл: 1070x890 мм
Кипоразбиватель СТАНКО КР-2	Мощность электродвигателей: 4,74 кВт Габариты: 4314x2048x3235 мм Масса: 2080 кг
Ленточный транспортер ЛТР-800	Мощность двигателя: 1,5 Вт Ширина ленты: 800 мм Габаритные размеры: 4970x1200x3335 мм Масса: 630 кг
Грохот С-Г-2	Мощность электродвигателя: 0,37 кВт Диаметр ротора: 1900 мм Частота вращения: 11 об/мин Габаритные размеры: 4600x2500x3000 мм Масса: 2500 кг
Отделитель этикетки моющих	Мощность двигателя: 7,5 кВт Частота вращения вала двигателя: 1500 об/мин Частота вращения барабана: 600 об/мин Длина x Ширина x Высота: 4254x1575x2150 мм Масса отделителя: 1550 кг
Просеиватель С-ПР-ПЭТ	Мощность электродвигателя: 2,2 кВт Скорость вращения дисков: 28 об/мин Диаметр дисков: 400 мм Габаритные размеры: 2980x1130x1610 мм Масса: 1150 кг
Дробилка ИРП-1000ПЭТ	Ножи стационарные: 6 шт Ножи роторные: 10 шт Производительность: 1000 кг/ч Габаритные размеры 2550x2100x2700 мм Масса: 5800 кг Мощность двигателя: 75 кВт Диаметр опис-мый роторными ножами: 600 мм
ШТ-ПЭТ	Мощность электродвигателя: 4 кВт Диаметр витков: 170 мм Длина шнека: 3150 мм Габаритные размеры: 2930x1200x2720 мм Масса: 575 кг

Продолжение таблицы 24

1	2
Центрифуга С-Ц-30ПЭТ	Мощность двигателя: 30 кВт Частота вращения ротора: 1460 об/мин Производительность до: 1000 кг Габаритные размеры: 2055x2000x3920 мм Масса 1845 кг
Флотационная мойка СТАНКО ВФ-1000-ПЭТ	Потребляемая мощность: 12 кВт Объем ванны: 9 м ³ Производительность до: 1500 кг/ч Габаритные размеры 6900x2000x3200 мм Масса: 2490 кг
Подогреваемая мойка ИМП-ПЭТ	Мощность электродвигателей: 7 кВт Мощность ТЭНов: 75 кВт Производительность до: 600 кг Габаритные размеры: 3585x1555x3260 мм Масса: 2015 кг
Интенсивная мойка СТАНКО ИМ-ПЭТ	Мощность электродвигателей: 55+4 кВт Диаметр ротора 400 мм Длина ротора: 956 мм Производительность до: 1000 кг Габаритные размеры: 2355x1790x2160 мм Масса: 1900 кг
Воздушный разделитель AD-800	Мощность двигателей вентиляторов: 6 кВт Мощность на делителе потока: 0,18 кВт Габаритные размеры: 1800x1600x4200 мм Масса: 800 кг
Циклон-накопитель ЦН-62	Объем бункера: 0.62 м ³ Габаритные размеры: 1512x1310x3490 мм Масса: 205 кг
Вакуумный загрузчик FEEDMAX S 3-net	Пиковая производительность: До 250 кг/ч Высота: 650 мм Ширина: 470 мм Глубина: 450 мм
Гравиметрический питатель GRAVIMAX GMX G34	Размер порции: 3 кг, Производительность: 200 кг/ч
Гранулятор SL-GR-2.200	Мощность двигателя: 7,5 кВт, Диаметр фрезы: 150 мм, Ширина фрезы: 200 мм, Габариты: 1180x700x1540 мм, Производительность: 600 кг/ч
Вибросито для калибровки гранул ZDS 11-4	Производительность: 100 – 500 кг/ч, Габариты 1400x630x745 мм, Мощность мотора: 0,2 кВт,
Смеситель вертикальный MVP 2500	Объем смесителя: 1800 л, Высота: 2550 мм, Ширина: 1400 мм, Глубина: 1400 мм, Мощность: 5,5 кВт

Продолжение таблицы 24

1	2
Станция фасовки открытых мешков ФСКМ-Ш	Производительность: до 100 мешков/час, Мощность: 2,2 кВт Масса: 700 кг
Мешкозашивочная машина Keestar GK 35-2С	Тип строчки: двухниточный цепной стежок № 401, Длина стежка: 6,5 - 11 мм, Максимальный подъем лапки: 16 мм, Рабочая скорость: 1800 стежков/мин
Вертикальный смеситель DEGA MVP 1000	Мощность: 5,5 кВт Производительность 5000 кг/ч Размеры: (длина x диаметр): 3050x1060 мм
Инфракрасная сушилка-кристаллизатор ВМQX-300	Производственная мощность: 300 кг / час Напряжение: 220/380/415/440 В Размер (Д * Ш * В): 5000X3000X2000 мм Вес: 1800 кг
Экструдер двушнековый Xinda SHJ 75	Диаметр шнека: 75 мм, L/D: 60, Производительность: 300 – 700 кг/ч, Мощность двигателя: 110 кВт Материал шнека: 38Х2МЮФ
Насос расплава ДМПД-700	Привод, червячный мотор-редуктор: 2 шт Мощности привода: 3+4 кВт Мощность нагревательных элементов: 9 кВт Производительность, до: 700 кг/ч Габаритные размеры: 1030x650x1680 мм Масса: 670 кг
Фильтр расплава НФ-250Н	Диаметр одного фильтра: 100 мм Количество фильтров: 4 шт Общая площадь фильтрации 314 см ² Мощность ТЭНов: 10 кВт Мощность электродвигателя гидравлики: 4 кВт Габаритные размеры: 850x1895x1375 мм Масса: 650 кг
Ванна охлаждения RS Mashine BT-300	Объем: 300 л Устройство сушки: есть Размеры:
Вытяжной стан RS Mashine D-10	Максимальное вытяжное усилие: 10 кН Пять роликов переменного диаметра Два ролика из хромированной стали
Камера термообработки RS Mashine HC-5000	Мощность нагрева: 23 кВт Длина камеры: 5000 мм
Намоточный стан RS Mashine WD-10	Максимальное вытяжное усилие: 10 кН Семь роликов переменного диаметра Габаритные размеры:
Устройство намотки RS Mashine BO-64	Размер шпули: 8 дюймов Количество шпулей: 64 Габаритные размеры:

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА. 703253.458 ПЗ

Лист

92

3 Расчетный раздел

3.1 Расчет материального баланса

3.1.1 Расчет годовой и суточной программы выпуска продукции

Расчет годовой и суточной программы выпуска продукции выполняется исходя из принятого графика работы предприятия, с учетом плановой доли отбора изделий на анализы и испытания. Расчет годовой и суточной программы представлен в таблице 25

Таблица 25 - Расчет объема выпуска изделий

Изделие	Объемы выпускаемой продукции, кг, п.м.	Отбор изделий на анализ и испытания в год		Объем выпуска с учетом испытаний, кг, п.м.	
		в год	%	кг	в год
Флекс	4000000	0,03	1200	4001200	16069
ПЭТ Гранулят	1400000	0,03	420	1400420	5624
Мононить 3 мм	4000000	0,03	1200	4001200	16069
Мононить 2 мм	100000000	0,03	30000	100030000	401727
Мононить 0,5 мм	400000000	0,03	120000	400120000	1606908

3.1.2 Расчет потребности в полимерных композициях

Исходя из суточной и годовой норм рассчитывается потребность в полимерных смесях для каждого вида изделия с учетом расхода материала на данное изделие с литниковой системой и прочими потерями при производстве. Результаты расчетов потребности в полимерной смеси представлены в таблице 26.

Таблица 26 - Результаты расчетов потребности в полимерных смесях

Назначение полимерной смеси, шифр	Продукция	Расход, кг				Потребность в полимерной смеси с учетом потерь, кг	
		расчетный по спецификации	потери		с учетом потерь	годовая	суточная
			%	кг			
ПЭТ Буылки	Флекс	1,05000	3,5	0,03700	1,087	4348304	17463
Для ПЭТ гранулята	Гранулят	1,00000	3,5	0,03500	1,035	1449435	5821
Для ПЭТ мононити	Мононить 3 мм	0,00980	5	0,00049	0,010	973852	3911
	Мононить 2 мм	0,00440	5	0,00022	0,005		
	Мононить 0,5 мм	0,00112	5	0,00006	0,001		

3.1.3 Расчет потребности полимеров и ингредиентов

После определения потребности полимерной смеси рассчитывается потребность всех ее компонентов по отдельности с учетом безвозвратных потерь при ее производстве. Результаты расчетов представлены в таблице 27.

3.2 Расчет количества оборудования

После расчета материального баланса рассчитывается производительность основного оборудования.

Расчет производительности оборудования с учетом потери времени на ремонт (Q_1) производится по формуле

$$Q_1 = (Q - ((Q \cdot K) / 100)) \cdot \alpha, \quad (1)$$

где Q – производительность без учета потерь времени;
 K – коэффициент, учитывающий потери времени на ремонт;
 α – коэффициент полезного использования оборудования.

Расчет количества машино-часов для выпуска годового объема продукции (N) производится по формуле

$$N = P / Q_1, \quad (2)$$

где P – потребность в перерабатываемых материалах, в изделия, производимых за год;
 Q_1 – производительность оборудования с учетом потерь времени

Расчет количества оборудования (n) определяется по следующей формуле

$$n = N / T_{\text{ном}}, \quad (3)$$

где $T_{\text{ном}}$ – номинальный фонд времени, ч;
 N – количество машино-часов для выпуска годового объема продукции, ч
Расчет номинального фонда времени рассчитывается по формуле:

$$T_{\text{ном}} = (365 - a - b) \cdot n_{\text{смен}} \cdot n_{\text{час}}, \quad (4)$$

Таблица 27 - Результаты расчетов потребности полимеров и ингредиентов

Наименование материалов	Потребность материалов для изготовления единицы продукции						Всего, кг	Безвозвратные потери, %	Потребность материалов с учетом потерь, кг	
	рецепт 1 (флекс)		рецепт 2 (гранулят)		рецепт 3 (для ПЭТ (МОНОНИТИ))				в год	в сутки
	содержание по рецепту, %	на годовой выпуск, кг	содержание по рецепту, %	на годовой выпуск, кг	содержание по рецепту, %	на годовой выпуск, кг				
ПЭТ бутылки (кипы)	100,0	4348304	0,0	0	0,0	0	4348304	0,8	4383091	17603
ПЭТ флекс	0,0	0	97,8	1369611	98,0	954375	2323986	0,4	2333282	9371
CESA-EXTEND NCA0025585	0,0	0	0,1	1400	0,0	0	1400	0,3	1405	6
Ultranox 626	0,0	0	0,1	1400	0,0	0	1400	0,3	1405	6
Суперконцентра т RL 126962	0,0	0	2,0	28008	2,0	19477	47485	0,3	47628	191
Итого	100,0	4348304	100,0	1400420	100,0	973852	6722576	-	6766809	27176

где a – количество выходных и ремонтных дней в году;

b – количество праздничных дней;

$n_{\text{смен}}$ – число смен;

$n_{\text{час}}$ – продолжительность смен.

Исходя из расчетов производительности и исходных данных требуемому количеству производства всех видов продукции определяется количество единиц оборудования. Результаты расчетов потребного количества оборудования представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Результаты расчетов потребного количества оборудования

Вид оборудования	Годовой объем выпуска продукции, кг	Часовая производительность без учета потерь, кг/ч	Потери на ППР, %	КПИ	Часовая производительность с учетом потерь, кг/ч	Требуемое количество машиночасов	Расчетное количество оборудования, шт	Количество оборудования к установке, шт
Линия по производству гранулята	1364145	350	3,40	0,91	308	4434	0,74	1
Линия по выпуску ПЭТ мононити	1360952	323	3,40	0,91	284	4787	0,80	1
Линия выпуска ПЭТ флекса	4001200	1000	3,40	0,91	879	4552	0,76	1

3.3 Расчет складов

Расчет складов начинается с расчета запасов всех компонентов и готовой продукции на складах. Расчет будет вестись на семидневный запас сырья и готовой продукции. Расчеты представлены в таблице 29.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ТПЖА.703253.458 ПЗ

Лист

96

Таблица 29 – Результаты расчетов требуемого количества запаса сырья и готовой продукции

Наименование материалов	Единица измерения	Среднесуточный расход, кг	Запас	
			В сутках	в кг/п.м
ПЭТ Бутылки	кг	17603	7	123219
ПЭТ флекс	кг	9371	7	65594
ПЭТ гранулят	кг	5821	7	40747
Мононить 3 мм	п.м.	16069	7	112484
Мононить 2 мм	п.м.	401727	7	2812088
Мононить 0,5 мм	п.м.	1606908	7	11248353
CESA-EXTEND NCA0025585	кг	6	7	39
Ultranox 626	кг	6	7	39
Суперконцентрат RL 126962	кг	191	7	1339

Далее, зная, какое количество компонентов будет храниться на складе, нужно определить площадь склада ингредиентов. Хранение всех сыпучих компонентов, кроме бутылок, будет осуществляться в мешках по 25 кг, которые будут располагаться на поддонах (11 рядов, по 5 мешков в ряду). Бутылки хранятся спрессованными, в кипах по 300 кг. Кипы штабелируются в 4 яруса. Расчет занимаемой площади ингредиентами представлен в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты расчетов запас сырья

Материал	Запас на складе, кг	Требуемое количество тарных мест, шт	Требуемое количество поддонов	Площадь поддона, м ²	Способ хранения, число ярусов	Площадь склада, м ²	
						Расчетная	С учетом проездов
CESA-EXTEND NCA0025585	39	2	0,03	1,2	1	1	1,5
Ultranox 626	39	2	0,03	1,2	1	1	1,5
Суперконцентрат RL 126962	1339	54	1,00	1,2	1	2	3,0
ПЭТ Бутылки	123219	411	0,00	1,1	4	114	171,0
Итого	124637	468	-	-	-	118	177,0

Заключение

В данном проекте предприятия по вторичной переработке пластиковых бутылок в ПЭТ флекс, гранулят и мононить были рассмотрена возможность переработки ПЭТ бутылок, приведен литературный обзор способов вторичной переработки ПЭТ, особенностей вторичной переработки ПЭТ. Были описаны основные стадии переработки пластиковых бутылок во флекс, флекс в гранулы стабилизированного ПЭТ, флекс в техническую мононить. Было подобрано оборудование для линий получения ПЭТ флекса, стабилизированных гранул ПЭТ, выпуска ПЭТ мононити 3, 2 и 0,5 мм. Произведен расчет годовой и суточной программы выпуска продукции, расчет потребности в полимерных смесях, сырье. Так же были рассчитаны мощности оборудования с учетом потерь времени на ремонт, расчет машино-часов для выпуска годового объема, расчет количества оборудования и складского хозяйства.

Данный проект решает важную проблему с переработкой пластиковых отходов. Предложенное решение позволяет дать вторую жизнь пластиковой бутылке, вернув ее в производственный цикл. Получаемое сырье пригодно для широкого круга задач: литья под давлением, экструзии различных видов.

В качестве графической части оборудования выполнены 3D модели линии по переработке ПЭТ бутылок в ПЭТ флекс, линии переработки ПЭТ-флекса в гранулы стабилизированного ПЭТ, линии по выпуску ПЭТ мононити различного сечения, создан иллюстрационный видеоматериал в виде виртуальной визуализации производства, анимацией основных узлов оборудования.

					<i>ТПЖА. 703253.458 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		98

Приложение А
(обязательное)
Авторская справка

Я, Одинцов Артем Владимирович
автор выпускной квалификационной работы Проект линий по вторичной переработке
полимерных материалов и выпуску изделий на их основе

сообщаю, что мне известно о персональной ответственности автора за разглашение сведений, подлежащих защите законами Российской Федерации о защите объектов интеллектуальной собственности.

Одновременно сообщаю, что:

1. При подготовке к защите (опубликованию) выпускной квалификационной работы не использованы источники (документы, отчёты, диссертации, литература и т.п.), имеющие гриф секретности или «Для служебного пользования» ВятГУ или другой организации.

2. Данная работа не связана (связана) с незавершёнными исследованиями или уже с завершёнными, но еще официально не разрешёнными к опубликованию ВятГУ или другими организациями.

3. Данная работа не содержит (содержит) коммерческую информацию, способную нанести ущерб интеллектуальной собственности ВятГУ или другой организации.

4. Данная работа является (не является) результатом НИР или ОКР, выполняемой по договору с организацией (указать согласие заказчика) _____

5. В предлагаемом к опубликованию тексте нет данных по незащищённым объектам интеллектуальной собственности других авторов.

6. Согласен на использование результатов своей работы безвозмездно в ВятГУ для учебного процесса, а также на размещение своей работы в электронной информационно-образовательной среде ВятГУ.

7. Использование моей выпускной квалификационной работы в научных исследованиях оформляется в соответствии с законодательством Российской Федерации о защите интеллектуальной собственности.

Автор _____ / Одинцов А. В.
_____ /
(подпись) (Фамилия, И., О.)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Сведения по авторской справке подтверждаю:

Заведующий кафедрой _____ / Веснин Р.Л.
_____ /
(подпись) (Фамилия, И., О.)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Приложение Б
(обязательное)
Библиографический список

1. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (взамен ФККО 2016). Действует с 24 июня 2017. (в ред. Приказов Росприроднадзора от 20.07.2017 N 359, от 28.11.2017 N 566, от 02.11.2018 N 451) (в т.ч. с изменениями вступил в силу 08.12.2018).
2. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1985 — 560 с.
3. H. W. Starkweather, P. Zoller and G. A. Jones, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1983, 21, 295.
4. A. B. Thompson and D. W. Woods, *Nature*, 1995, 176, 78.
5. A. Mehta, U. Gaur and B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1978, 16, 289.
6. C. J. Heffelfinger and K. L. Knox in *The Science and Technology of Polymer Films*, Ed., O. J. Sweeting, Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1971, 587.
7. J. M. Hawthorne, C. J. Heffelfinger, K. L. Knox in *Encyclopedia of Polymer Science*, Eds., F. Mark and N. G. Gaylord, Interscience, New York, NY, USA, 1969, 11, 42.
8. E. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, Taylor & Francis, Washington, DC, USA, 1996.
9. O. B. Edgar and R. Hill, *Journal of Polymer Science*, 1952, 8, 1.
10. M. Ward, *Journal of Macromolecular Science B*, 1967, 1, 667.
11. Karayannidis, G. P., Kokkalas, D. E. and Bikiaris, D. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 2135 (1993).
12. ГОСТ 18249-72. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров
13. Milgrom, J., *Reuse-Recycle*, 27, 3 (1997).
14. Super, M. S., Enick, R. M. and Beckman, E. J., *ANTEC'91*, 37, 2130 (1991).
15. Super, M. S., Enick, R. M. and Beckman, E. J., *Resources, Conservation and Recycling*, 9, 75 (1993).
16. Altland, B. L., Cox, D., Enick, R. M. and Beckman, E. J., *Resources, Conservation and Recycling*, 15, 203 (1995).
17. Serad, G. A. and Thornburg, T. S., US Patent #5,462,973 "Separation of polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride using supercritical carbon dioxide (to Hoechst Celanese Corp.) (1995).
18. Anon., US Patent #4,132,633 (1979) (to Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd.).
19. Kobler, R. W., US Patent 5,234,110 (1993).
20. Botsch, M., "Charging by Frictional Electrification", (1996) [available from Hamos GmbH, Penzberg, Germany].
21. Higashiyama, Y., et al., The effect of an external added charge control agent on contact charging between polymers, *J. Electrostatics*, 30, 203 (1993).
22. Spankuch, C. and Fass, M., *Kunststoffe*, 84, 8 (1994).
23. Fisher, M. M., 'Developing technologies for the recovery of plastics from end-of-life durables — APC initiatives', *Proc. Globec '96*, Davos, Switzerland page 12-3.1 (1996).
24. Riahi, A., Arastoopour, J. L. H., Ivanov, G. and Shutov, F., *Proc. ANTEC'93*, 891 (1993).
25. Khait, K., *Proc. ANTEC'94*, 3006 (1994).
26. Ogando, J., *Plastics Technol.*, June, p. 37 (1994).
27. Khait, K., *Proc. GLOBEC'96*, Davos, Switzerland, March 18-22, paper 18-3.1 (1996).
28. Hughes, M. A. and de Groot, J. L. B., *Trans. I. Chem. E*, 71, 127 (1993).
29. Famechon, R., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 57, 95 (1992).

30. Dulio, V., Po, R., Borrelli, R., Guarini, A. and Santini, C, *Die Angew. Makromol. Chemie*, 225, 109 (1995).
31. Armstrong J., *Proceedings of Conference on Designing PET Plastic Containers for Recyclability*, Geneva, January 31, 1995, p. 21. [available from PETCORE, c/o APME, Ave E Van Nieuwenhuysse 4, Box 5,5-1160, Brussels, Belgium].
32. Anon., *European Polym. News*, Dec., 1996, p. 37. (Anon., 1996).
33. Griffin J. C. *J. Plast. Film & Sheeting*, 12,139 (1996).
34. Akkapeddi, M. K, Van Buskirk, B., Mason, C. D., Chung, S. S. and Swarmkannu, X., *Polym. Eng. Sci.*, 35, 72 (1995).
35. Bakker, M., "Recycled plastics in food packaging: USA status and outlook", *Proc. Recycle'95*, Davos, Switzerland, May 15-19,1995; also Bakker, M., *ANTEC9A*, 996 (1994).
36. Komolprasert, V. and Lawson, A., "Effects of aqueous-based washing on removal of hydrocarbons from recycled PET", *Proc. ANTEC'94*, 1994; also Komolprasert, V. and Lawson, A., "Residual contaminants in recycled PET — effects of washing and drying". *Proc. American Chemical Society Meeting*, Washington D.C., August, 1994.
37. Begley, T. H. and Hollifield, H. C, *Food Technol*, 47,109 (1993).
38. Sadler, G., "Recycled PET for food contact: current status of research", *Proc. Society of Plastic Engineers Regional Technical Conference*, Schaumburg, PL, USA, November, 1995.
39. Bayer, F. L., Myers, D. V. and Gage, M.J., *Proc. 208th American Chemical Society Meeting*, Washington D.C., August, 1994.
40. Tevlin, J., *Proceedings of Conference on Designing PET Plastic Containers for Recyclability*, Geneva, January 31,1995, p. 20. [available from PETCORE, c/o APME, Ave E Van Nieuwenhuysse 4, Box 5 ,5-1160, Brussels, Belgium].
41. Halsall, K., "Recycled PET in beverage and food containers", *Proc. Bev-Pak Europe'93*, Munich, September, 1993.
42. MacDowell, J. T. and Klusion, N. C, US Patent #3,222,999 (1965).
43. Fujita, A., Sato, M., and Murakami, M., US Patent #4,609,980 (1986).
44. Puztasari, S. F., US Patent #4,355,175 (1987).
45. Trowell J. T., US Patent #4,720,571 (1988).
46. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 235 (1987).
47. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 775 (1988).
48. Baliga, S. and Wong, W. T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 27, 2071 (1989).
49. Richard, R. E., Boon, W. H., Martin-Shultz, M. L. and Sisson, E. A., "Incorporating postconsumer recycled polyethylene terephthalate; A new polyester resin" in *Emerging Technologies in Plastics Recycling* (Ed. G. D. Andrews and P. M. Subramanian, ACS Symposium Series 513, Chapter 15, p. 196 (1992).
50. Ostrowski, H. S., US Patent #3,884,850 (1975).
51. Anon., E. I. du Pont de Nemours and Co., British Patent, 784,248 (1957).
52. Erlenbach, E. II, Laudenbach, E. S. and Obemburg, R. L., US Patent #3,037,050 (1962).
53. Grushke, H., Hammerschick, W. and Nauchem, B., US Patent #3,403,115 (1968).
54. Jannaman, L. W., Jr., "Regeneration of PET film via methanolysis", *Proc. Globec 96*, Davos, Switzerland, March, 1996.
55. Naujokas, A. A. and Ryan, K. M., US Patent #5,051,528 (1991) (to Eastman Kodak Co.) \ Chem.Abs. 116: 62675.
56. Cornell, D. D., "Depolymerization of PET for food packaging", *Proc. Conf. Recycling RETEC*, Society Plastic Engineers, June (1993).
57. Wemple, R. E., US Patent #3,047,435 (1962) *Chem. Abs.* 57: 146226.
58. Anon., *Plast. Rubb. Weekly*, June 23, p. 3 (1995).
59. Yoshioka, T., Sato, T. and Okuwaki, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1353 (1994); also Yoshioka, T., Kamiya, Y., Sato, T. and Okuwaki, A., "Chemical recycling of used PET bottles by

oxygen-oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures”, Proc. First Int. Conf. on Solvo-Thermal Reactions, Takamatsu, Kagawa, Japan, Dec. 5-7, 1994, p. 1.

60. Brown, G. E., Jr. and O'Brien, R. C, US Patent #3,952,053 (1976).

61. Pusztaeri, S. F., US Patent #4,355,175 (1987).

62. Yoshioka, T., Okayama, N. and Okuwaki, A., “Chemical recycling of post consumer PET powder by hydrolysis and simultaneous oxidation in nitric acid”, 3rd Int. Symp. East Asian Resources Recycling Tech., Nov. 21-24, 1995.

63. Campanelli J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G. J. Appl. Polym. Sci., 48, 443 (1993).

64. Campanelli, J.R., Cooper, D. G. and Kamal, M.R. J. Appl. Polym. Sci., 53, 985 (1994).

65. Kamal, M. R., Lai-Fook, R. A. and Yalcinyuva, T., “Reactive extrusion for the hydrolytic depolymerization of polyethylene terephthalate”, Proc. ANTEC'94, 2896 (1994).

66. West, S. M., World Patent WO #93/23465 (1993); also West, S. M., Krasnostein, P. and Rieckmann, T., “A new process for complete PET recycling; the Renew» Process”, [available from Innovations in PET, West Footscray, Victoria, Australia],

67. Zimmer AG document “Technologies for plastics recycling”, 1995, [available from Zimmer AG, Frankfurt/Main, D 60388 Germany],

68. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M. J. Appl. Polym. Sci., 34, 235 (1987).

69. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M. J. Appl. Polym. Sci., 35, 775 (1988).

70. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M., J. Appl. Polym. Sci., 38, 1179 (1989).

71. Rebeiz, K. S., Fowler, D. W. and Paul, D. R., Trends in Polym. Sci., 1, 315 (1993).

72. Rebeiz, K. S., Serhal, S. P. and Fowler, D. W., J. Mat. Civil. Eng., 6, 150 (1994).

73. Khan, A. K. and Chandra, S., Paint India, 45, 35 (1995).

74. Seo, K. S. and Cloyd, J.D., J. Appl. Polym. Sci., 42, 845 (1991).

75. F. Paci and F.P. LaMantia, Polymer Degradation and Stability, 1998, 61, 417

76. F. Paci and F.P. LaMantia, Polymer Degradation and Stability, 1999, 63, 11

77. J. M. Martinez, J. I. Eguiazabal and J. Nazabal, European Polymer Journal, 1995, 31,

643

78. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. СПб: Научные основы и технологии, 2012. 640 с

79. Тадмор З. Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ.. М.: Химия, 1984. 632 с

80. ГОСТ Р 57057-2016 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов». М: ФГУП «ВНИИ СМТ» 2016. 26 с.

81. Гл. ред. Н.С. Зефиоров Химическая энциклопедия (том 4). М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. 641 с.

82. Процессы и оборудование производства волокнистых и пленочных материалов / И. Н. Жмыхов, Под ред. И. Н. Жмыхова, Л. С. Гальбрайх, А. В. Акулич, Л. А. Щербиной, Ф. А. Сорокина. Минск: Выш. шк, 2013. 587 с.

83. ГОСТ Р 57057-2016 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Характеристики вторичных полиэтилентерефталатов». Москва: ФГУП «ВНИИ СМТ» 2016. 26 с.

84. ГОСТ Р 57407-2017 «Волокна углеродные. Общие технические требования и методы испытаний»

85. ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение»

86. H.F. Mark, in Rheology, Vol. 4. F.R. Eirich, ed., Academic Press, New York, 1969, Chap. 7

87. J.S. Chong, «Calendring Thermoplastic Materials», J. Appl. Polym. Sci., 12, 191-212 (1968).

88. A. Keller, J. Polym. Sci., 15, 31 (1955)

89. A. Keller and M. J. Machin, J. Macromol. Sci.-Phys., B1, 41 (1967).

90. NITECH Automatic Continuous Screen Changers for Polymer Melt Filtration. - Дата посещения 20.03.2021 - www.screenchanger.com.