

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

*О.В. ИШАЛИНА, к.т.н., доцент, С.Н. ЛАКЕЕВ, д-р хим. наук, проф.,
Р.З. МИННИГУЛОВ, аспирант*

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
(450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1)*

*И.О. МАЙДАНОВА, к.х.н., с.н.с. ООО «Химтех-инжиниринг»
(450105, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Путейская, 25)*

E-mail: davydova-o-v@mail.ru

Статья посвящена актуальным вопросам переработки отходов полимерных материалов в России. Приводится обзор основных методов (механический, термический, химический) рециклинга полиэтилен-терефталата в России и других странах, отмечаются их достоинства и недостатки, обсуждаются перспективы применения. Рассматриваются способы решения проблемы повышения внутренней вязкости полимера в процессе механической переработки ПЭТФ. Особое внимание уделяется методам хемолиза (гидролиз, гликолиз, метанолиз и другим), как наиболее наукоемким и перспективным методам переработки полиэтилентерефталата, позволяющим получать продукты высокого качества.

Ключевые слова: гидролиз, гликолиз, метанолиз, диметилтерефталат, диоктилтерефталат, рециклинг, переработка отходов, полимер, полиэтилентерефталат.

Одна из самых актуальных современных проблем охраны окружающей среды — предотвращение накопления отходов. Полимерные материалы составляют все большую долю в бытовых и промышленных отходах, поступающих на мусорные свалки. Благодаря высокой стойкости к воздействию окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени (например, ПЭТФ — в течение 80 лет). Решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, может стать развитие и применение технологий переработки полимерных отходов.

Во многих странах мира подобная утилизация полимерных материалов является прибыльным бизнесом, в то время как в России находится на начальной стадии развития. Уровень сбора и переработки полимерных отходов в РФ составляет не более 15-20% [1-3]. Проблема сбора и вторичного использования ПЭТФ, как и использованного пластика вообще, крайне актуальна для России. В Европе, странах Азии и даже в Бразилии собирается больше половины использованных бутылок, тогда как в России все инициативы такого рода закончились неудачно. Причиной является отсутствие необходимой законодательной базы, которая бы позволяла эффективно применять рыночные механизмы и экономически стимулировать предприятия, занимающиеся утилизацией и использованием вторичных полимеров.

Первыми и наиболее важными шагами в рециклинге полимеров являются сбор, сортировка мусора и идентификация типа полимерного материала, поскольку многие процессы повторной переработки неприменимы к некоторым типам полимеров. Экструзия и литье под давлением требуют точной идентификации полимерных отходов, иначе про-

дукция будет иметь неприглядный вид и низкое качество, особенно страдают механические свойства. Идентификацию проводят по штрих-кодам, с помощью инфракрасной спектроскопии, рентгеновского анализа.

Разделение полимерных отходов является одним из главных факторов, ограничивающих эффективность рециклинга полимеров, поэтому важным является развитие технологий автоматического разделения.

Для отделения полимеров от загрязнений используют различные методы: магнитную сепарацию для извлечения железосодержащих материалов; электростатический метод для отделения цветных металлов, главным образом алюминия; воздушную сепарацию; флотацию в резервуарах или гидроциклонах, разделяющих полимеры по плотности. Затем материалы подвергаются дроблению.

Методы возможной переработки полимерных материалов условно можно разделить на механический, химический и термический рециклинг.

Механический рециклинг включает переработку как чистых, незагрязненных, однотипных отходов, так и смеси полимерных материалов с той или иной степенью загрязнения. Отличается простотой и низкими затратами. Переработанные остатки или отходы либо смешиваются с исходным материалом, либо используются как второсортный материал.

Механическая переработка полимерных материалов может включать:

- уменьшение размера элементов с помощью дробилок, резательных и измельчительных машин;
- отделение полимеров от отходов других материалов, а также друг относительно друга;
- чистку;
- сушку;
- составление смесей.

Термический рециклинг включает в себя сжигание полимерных отходов. При отсутствии других возможностей утилизации, сжигание в целях использования энергии является эффективным средством уменьшения объема отходов органических материалов. Количество энергии зависит от типа полимера.

Химический рециклинг (хемолиз) включает в себя химическую переработку полимерных материалов, в результате которой полимерные молекулы превращаются в мономеры или олигомеры, пригодные для использования в качестве сырья для производства новых продуктов.

Главные преимущества хемолиза:

1. Меньшая потребность в сортировке полимерных материалов по сравнению с механической переработкой, иногда можно использовать неочищенные полимерные отходы, степень загрязнения которых исключает возможность механической переработки.
2. Возможность в некоторых случаях использовать отходы из смеси полимеров с восстановлением ценных продуктов из одного или более компонентов смеси.
3. Возможность использования восстановленного чистого мономера для производства новых оригинальных полимеров, в том числе контактирующих с пищевыми продуктами, вследствие того, что очистка при восстановлении мономеров позволяет избавиться от химикатов-добавок и других примесей.
4. Продукты повторной переработки легко вновь вводятся в производственный цикл.
5. Возможность переработки реактопластов.
6. Процессы химической переработки становятся привлекательными с экономической точки зрения и дают мощный стимул для переработки отходов, если полученные в результате химического разложения полимера продукты можно использовать без дальнейшей очистки.

Главные недостатки технологий химической переработки полимеров преимущественно связаны с экономическими факторами:

1. Необходимость использования дорогостоящих специальных материалов, если для разложения полимерных цепей требуется использовать сильные кислоты или щелочи и высокие температуры.
2. Высокая стоимость комплекса операций, необходимых для восстановления мономера, а также для рециклинга воды, растворителей и реактивов, очистки от побочных продуктов.
3. Химические заводы должны быть достаточно большими, чтобы снизить эксплуатационные расходы, но обеспечение бесперебойного питания огромными количествами полимерных отходов постоянного качества может потребовать слишком высоких затрат на их сбор.
4. Мономеры и полезные олигомеры могут быть получены только из ограниченного набора полимеров, к которым можно применять селективные

реакции, обеспечивающие высокий выход ценных продуктов.

Таким образом, экономическая оправданность часто является ограничивающим фактором для химической переработки.

Переработка отходов ПЭТФ представляет собой один из наиболее реализованных примеров рециклинга полимеров. Стабильность поступления, свободная доступность и большой объем (второе место после полиэтилена) отходов ПЭТФ делают его вторичную переработку вполне рентабельной.

В России ПЭТФ перерабатывается механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов. Вторичный ПЭТФ находит наиболее широкое применение в производстве геотекстильных материалов, упаковочной ленты, трёхслойной плёнки типа «А-В-А», в которой два внешних слоя изготовлены из первичного сырья, а срединный слой — из вторичного ПЭТФ.

Утилизации полимерных материалов посвящено множество научных исследований и разработок. Существующие методы рециклинга полимеров достаточно подробно рассмотрены в монографиях и учебных пособиях, опубликованных в последние годы [4-7]. В статье авторы кратко представляют обзор основных методов рециклинга ПЭТФ, уделив особое внимание методам хемолиза, как наиболее наукоёмким и перспективным методам переработки ПЭТФ, позволяющим получать продукты высокого качества.

Механический рециклинг вторичного ПЭТФ

К вторичному ПЭТФ относят технологические отходы и отходы производственного и бытового потребления.

Технологические отходы (кромки, высечки, литники, обрезки, слитки, лента, крошки, обрезь и т.д.) возникают в процессе синтеза и переработки ПЭТФ и эффективно перерабатываются посредством повторного использования в основном производстве.

Отходы производственного и бытового потребления ПЭТФ — это контейнеры для расфасовки и упаковки жидкостей, таких как воды, пива, вина, безалкогольных и алкогольных напитков, паст, порошков.

По сравнению с методами хемолиза, механическая вторичная переработка ПЭТФ является относительно простой, требует малых капиталовложений, является гибкой в смысле объема поступления сырья, не оказывает неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Для каждой области применения требуется ПЭТФ определённой средней молекулярной массы, характеризующейся внутренней вязкостью (ВВ), которая определяется по вязкости разбавленного раствора (в смеси растворителей фенол-тетрахлорэтан) в единицах дл/г [4]. Чем выше значения ВВ, тем лучше механические свойства переработанного ПЭТФ. Об-

ласти применения ПЭТФ в зависимости от внутренней вязкости следующие, дЛ/г:

Магнитные ленты	0,60
Волокна	0,65
Бутылки для газированных напитков	0,73-0,80
Промышленный шинный корд	0,85

Основной проблемой при переработке расплава любого ПЭТФ является снижение вязкости расплава, которое происходит за счет термической гидролитической деструкции. Поэтому вторично переработанный из использованных бутылок ПЭТФ хорошо подходит для производства волокон, так как волокна требуют меньшей внутренней вязкости, чем бутылки для напитков [4].

Использованные бутылки из ПЭТФ обычно сортируются на оборудовании и спрессовываются в кипы. Эти бутылки затем моются и превращаются в чистые высушенные хлопья. В типичной двухлитровой бутылке содержится: 60 г ПЭТФ, 1 г полиэтилена (крышки) и 5 г наклейки и клея. [4].

Вторичная переработка ПЭТФ механическим способом имеет определённые трудности и ограничения:

1. Вторичному ПЭТФ случае использования в нетрадиционной области применения приходится конкурировать с более дешёвой пластмассой.

2. Следы от наклеек и клеев (на основе канифольных кислот и сложных эфиров) приводят к потере прозрачности и изменению цвета ПЭТФ.

3. Недостаточно высушенный и содержащий остаточную влагу ПЭТФ легко деструктируется при переработке.

4. Стоимость сбора бутылок из ПЭТФ достаточно высокая по причине низкой насыпной плотности и необходимости хорошей сортировки сырья.

5. Продукты термической и окислительной деструкции вызывают пожелтение и снижают механические свойства ПЭТФ.

6. ПЭТФ требует специальной обработки и сушки перед переработкой, поэтому он не может быть использован в обычном оборудовании для литья и экструзии полимерных материалов.

Для изготовления высококачественных изделий вторично переработанный ПЭТФ должен соответствовать следующим техническим требованиям:

- хлопья ПЭТФ должны быть разделены по цвету;
- засоренность такими включениями, как ПВХ, бумага, клей, грязь, должна быть минимальной;
- внутренняя вязкость (или молекулярная масса) должна сохраняться близкой к первоначальным значениям;
- качество ПЭТФ должно быть стабильным.

В промышленном производстве ПЭТФ обычной практикой является смешение полимеров: исходного с повторно переработанным. Переработанный полимер во многих случаях поступает с того же завода в виде резаного материала и имеет характеристики, близкие к исходному материалу. Важно, чтобы перед вторичной переработкой сырьё было тщательно просушено.

Обычно гомополимерные смеси ПЭТФ содержат лишь небольшие концентрации восстановленного полимера (ВПЭТФ), поскольку даже его незначительное количество могут вызывать изменение макроскопических свойств. ВПЭТФ добавляется в оригинальный полимер после промывки и помола. Существует вероятность получить смеси с полимером, переработанным несколько раз, с возможным изменением свойств.

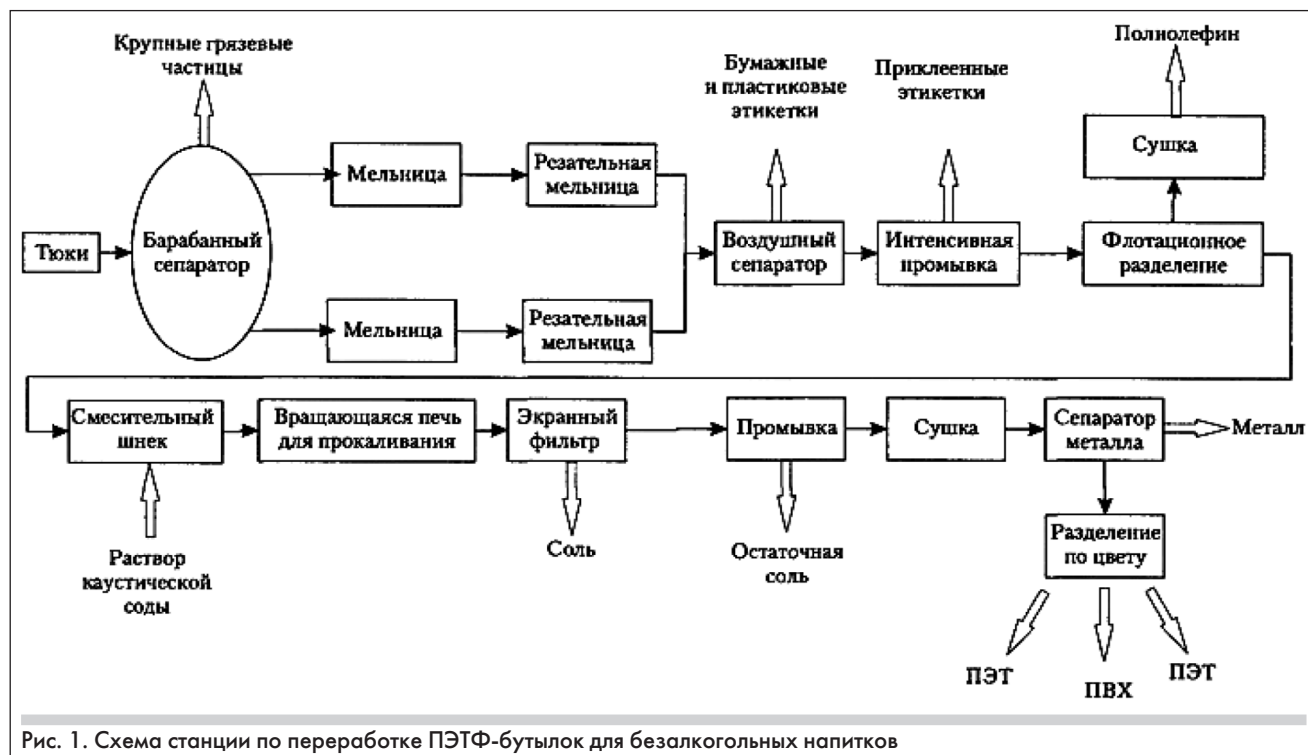


Рис. 1. Схема станции по переработке ПЭТФ-бутылок для безалкогольных напитков

На рис. 1 представлена схема станции по восстановлению ПЭТФ из бутылок для безалкогольных напитков [5,8].

Бутылки из ПЭТФ собираются и сортируются вручную или с помощью оборудования, различающего цвет. При машинной сортировке электроника за считанные доли секунды распознаёт посторонние материалы, такие как ПВХ, стекло и другие, удаляет их, а также сортирует бутылки по размеру и форме. Бутылки затем соединяются в кипы и отправляются на завод по вторичной переработке.

Кипы бутылок из ПЭТФ перемещаются погрузчиком на ленту конвейера. После удаления проволок, которые скрепляют кипы, они разбиваются в барабане сепаратора, из бутылок удаляются крупные частицы грязи. Бутылки режутся на крупные фрагменты на двух резаках, которые затем на режущих мельницах превращаются в частицы одинакового размера. В результате получается смесь из измельченных бутылок из ПЭТФ, этикеток и бутылочных крышек. Бумага и этикетки отделяются от потока с помощью воздушного сепаратора, затем остатки этикеток смываются в ходе интенсивной мойки. Далее следует флотационный процесс, при этом легкие фракции (бутылочные крышки из полиолефинов) отделяются от тяжелой фракции (ПЭТФ). После надлежащей сушки полиолефины используются повторно.

Для удаления загрязнений частицы ПЭТФ далее смешиваются с раствором каустической соды (NaOH) в ёмкости с мешалкой, и эта смесь медленно (несколько часов) движется через вращающуюся сушильную печь длиной 26 м. Под действием температуры и потока воздуха посторонние материалы в конце сушильной печи удаляются, а суспензия чистого ПЭТФ фильтруется. Далее ПЭТФ промывается и сушится. Мелкие частицы металла извлекаются из перемолотого материала сепаратором. Переработанный материал поступает в сортировщик со спектрометром, определяющим цвет и гарантирующим цветовую чистоту. В спектрометре спектр каждой частицы сравнивается с опорным сигналом. Пневматические сопла удаляют несортированный материал. Рекуперированный ПЭТ, доработанный с помощью данной системы, настолько чист, что его можно повторно использовать на 100% для изготовления бутылок.

Ниже приведены области применения восстановленного механическим способом ПЭТФ в США [4]:

	Доля, %
Волокна	55
Аморфный ПЭТФ (плёнки/пластины)	10
Обвязка	10
Ёмкости не в контакте с пищевыми продуктами	11
Ёмкости в контакте с пищевыми продуктами	6
Промышленные пластмассы	6

Прочие	2
Итого	100

Способы повышения внутренней вязкости при механической переработке ПЭТФ

Как уже говорилось выше, основной проблемой при переработке ПЭТФ является снижение внутренней вязкости расплава, которое происходит за счёт термической гидролитической деструкции. Снижение вязкости составляет примерно 0,07 единиц на каждый проход через экструдер. Такое снижение внутренней вязкости связано с потерей механических свойств и экстенсивным образованием карбоксильных концевых групп.

Для поддержания внутренней вязкости во время переработки ПЭТФ используют физические и химические методы:

- интенсивная сушка, позволяющая максимально удалить влагу;
- переработка с помощью вакуумной дегазации, также с максимальным удалением влаги;
- применение усилителей прочности расплава и фосфитных стабилизаторов;
- методы удлинения полимерной цепи.

При максимальном устранении влажности внутренняя вязкость ПЭТФ может быть сохранена и даже повышена. Добавлением усилителей прочности в количестве 3% мас. прочность расплава вторичного ПЭТФ можно повысить более чем на 80%. Все способы достаточно подробно описаны в [4,5].

Ниже более подробно рассмотрим химические методы увеличения вязкости за счёт удлинения полимерной цепи и увеличения молекулярной массы.

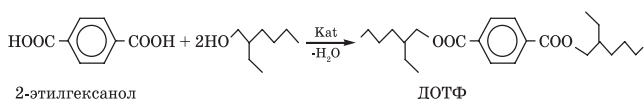
В качестве удлинителей цепи используются полифункциональные реагенты, способные взаимодействовать с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами в молекулах ПЭТФ. Предпочтительно использовать термостойкие реагенты, способные к быстрым (почти необратимым) реакциям с концевыми группами полимера при обычных условиях экструзионного процесса. Желательно, чтобы реакция удлинения цепи была реакцией присоединения или с раскрытием цикла без побочных летучих продуктов.

Удлинение цепей приводит к повышению молекулярной массы и снижению содержания карбоновых кислот в полимере, при этом происходит увеличение внутренней вязкости и механических свойств ПЭТФ. Реакции проводятся в расплаве ПЭТФ в интервале температур от 250 до 330°C. Процесс можно осуществлять непрерывно в двухчервячном экструдере.

В качестве удлинителей цепей исследовались фенольные эфиры, циклические диангидриды, диизоцианаты, бис-эпоксиды, бис-оксазолины, поликарбодиимиды и другие, но некоторые из них генерировали нежелательные низкомолекулярные продукты (фенол), другие вызывали нежелательное ветвление и/или появление термически нестабильных связей в полимере.

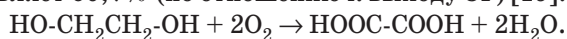
динатриевая соль ТФК разбавляется водой, очищается, а затем при обработке серной кислотой при 100°C и атмосферном давлении из раствора осаждается ТФК, которая далее фильтруется, промывается и высушивается. Выход ТФК составляет практически 100%.

Вторичная ТФК может быть использована для получения востребованного на рынке нетоксичного пластификатора ПВХ — диоктилтерефталата (ДОТФ) [17,18]. ТФК получают гидролизом подготовленного бутылочного ПЭТФ в среде этиленгликоля в присутствии NaOH в интервале температур от 130 до 135°C. После выделения ТФК обработкой реакционной массы раствором HCl, фильтрации, промывки и сушки получают мелкодисперсный порошок молочного цвета, содержащий ТФК и небольшое количество олигомеров. Синтез пластификатора ДОТФ проводят реакцией ТФК с 2-этилгексанолом:



Выделяющийся в процессе деполимеризации этиленгликоль, содержащий незначительное количество примесей, может применяться в рецикле, а также использоваться в качестве антифриза.

Разработан процесс гидролиза ПЭТФ в концентрированном растворе NaOH при 250°C, совмещённый с последующим окислением ЭГ кислородом до щавелевой кислоты, которая является более дорогостоящим продуктом, чем ТФК и ЭГ. ТФК в этих условиях не подвергается окислению, и её выход составляет ~100%. Выход щавелевой кислоты составляет 60,7% (по отношению к выходу ЭГ) [19].



Кислотный гидролиз. Гидролиз ПЭТФ может быть катализирован серной или азотной кислотой. В работе [19] предложен способ с использованием разбавленной серной кислоты, который дает хороший выход ТФК и ЭГ. ТФК отделяется от непрореагировавшего ПЭТФ путем растворения в аммиаке. Авторами [19] описан способ гидролиза ПЭТФ в присутствии азотной кислоты (7-14 М) в интервале температур от 70 до 100°C и атмосферном давлении в течение 72 ч, при этом одновременно ЭГ частично окисляется азотной кислотой до щавелевой кислоты (60,8% по отношению к выходу ЭГ).

Нейтральный гидролиз. Гидролитическое расщепление ПЭТФ может быть проведено водой при температуре выше температуры плавления ПЭТФ. Процесс проводят в автоклаве при высоком давлении и большом избытке воды. Процесс можно провести за два часа при 265°C. Применение катализаторов — ацетата цинка или натрия — повышает скорость гидролиза на 20% [20,21].

Недостатки методов гидролиза ПЭТФ:

1. Высокая стоимость процесса, связанная с трудностями очистки ТФК до нужного качества (требуется многократная перекристаллизация).

2. Серная кислота, используемая для выделения ТФК из динатриевой соли или в качестве катализатора, растворяет также бумагу и некоторые пигменты, при этом получают побочные продукты, которые трудно отделить.

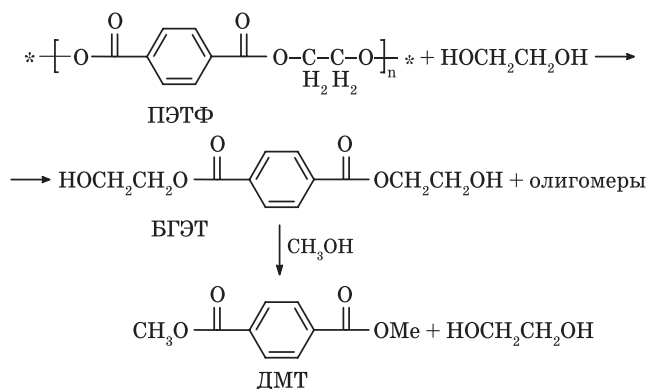
3. Образование больших количеств осадков сульфатов натрия, для которого нужны рынки сбыта.

4. Большая длительность процесса по сравнению с гликолизом и метанолизом.

Гликолиз

Гликолиз ПЭТФ проводят с использованием этиленгликоля, при этом происходит внедрение молекул ЭГ в цепь ПЭТФ с образованием промежуточного мономера — бис-(гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ) — и олигомеров. Для гликолиза можно использовать также диэтиленгликоль (ДЭГ) и другие гликоли.

Если БГЭТ переэтерифицируется метанолом с получением диметилтерефталата (ДМТ) и ЭГ, то такой способ называют метанолизом.



Процесс гликолиза ПЭТФ детально изучен в работах [22,23], сделано заключение, что ЭГ действует и как реагент, и как катализатор. Для ускорения реакции можно использовать цинковый катализатор (ацетат цинка) при температуре ниже 245°C.

Реакция обычно проводится под давлением в интервале температур от 180 до 210°C под слоем инертного газа для предотвращения окисления образующихся гликолей. Состав продуктов зависит от типа используемого гликоля и соотношения реагентов.

Если ЭГ использовать в большом избытке, то можно получить БГЭТ с выходом $>90\%$ и высокой степенью чистоты, что позволит применять БГЭТ без дальнейшей очистки. БГЭТ можно добавлять в реактор на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ, либо использовать в различных химических процессах. При необходимости очистки БГЭТ от механических примесей его расплавляют и фильтруют под давлением с последующей обработкой активированным углем для улучшения цвета.

При снижении молярного отношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров (молекулярная масса выше при более низком отношении). После фильтрации для отделения твердых примесей горячую смесь олигомеров можно также использовать на втором этапе полимеризации для получения ПЭТФ.

Благодаря исключению стадий разделения и очистки конечный продукт является более привлекательным с экономической точки зрения, но его нельзя использовать для пищевых продуктов, поскольку в процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере.

Когда для деполимеризации ПЭТФ используются гликоли, отличные от ЭГ, получается смесь олигомерных сополимеров, усредненный состав которых зависит от типа и относительного содержания гликолей.

Так, при переэтерификации вторичного ПЭТФ 1,4-бутандиолом по технологии, разработанной германской фирмой ZimmerAG, получают полибутилентерефталат (ПБТФ), который обладает более высокой скоростью кристаллизации и повышенной пластичностью. ПБТФ используется, главным образом, как конструкционный материал и имеет более высокую промышленную ценность, чем ПЭТФ.

Гликолизом ПЭТФ полигликолями или оксидом этилена можно получать полиолы, которые используются в производстве полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров [24]. Широкое использование данного метода в промышленном масштабе тормозится более высокой стоимостью полиолов из вторичного ПЭТФ по сравнению с полученными обычным путём.

Ненасыщенные полиэфиры на основе вторичного ПЭТФ могут быть использованы в качестве источника пластмасс для производства полимербетона и полимерных строительных растворов, при этом нет необходимости очищать ПЭТФ [25].

Вторичный ПЭТФ может быть использован в производстве красок на основе алкидных пластмасс. При использовании для деструкции ПЭТФ глицерина или моноглицеридов получают короткие молекулы полиэфира с концевыми гидроксильными группами, которые можно сшить с помощью фталевого ангидрида. Если вместе с фталевой кислотой добавить жирные кислоты (например, льняное масло), то полиэфир будет реагировать и с фталевой кислотой, и с жирными кислотами. Кроме того, фталевый ангидрид, жирные кислоты и глицерин будут реагировать между собой. В результате можно получить модифицированные алкидные пластмассы, использующиеся в высококачественных алкидных покрытиях [26].

Присутствие реактивных групп (преимущественно гидроксильных) на концах молекул, неограниченные варианты составов, а также возможность контроля средней молекулярной массы позволяют использовать продукты гликолиза ПЭТФ не только в процессах поликонденсации, но и в других процессах, например, для получения сложноэфирных пластификаторов. Так, описан способ получения пластификатора ПВХ на основе адипиновой кислоты и вторичного ПЭТФ [27].

Преимуществом гликолиза является относительная простота и экономичность процесса, возмож-

ность интегрировать его в обычное предприятие по производству ПЭТФ.

Недостатки процесса гликолиза ПЭТФ: невозможно удалить пигменты и красители, трудно выделить для очистки БГЭТ из полученной смеси БЭГТ с олигомерами, гликолиз больше подходит для переработки промышленного ПЭТФ, так как сырье для гликолиза должно быть известного состава, чистым, высокого качества. В случае использования бытовых изделий необходим тщательный контроль чистоты крошки бутылок.

Метанолиз

Метанолиз ПЭТФ приводит к образованию диметилтерефталата (ДМФ) и ЭГ. Этот процесс обычно проводят в две стадии: сначала ПЭТФ растворяется и подвергается частичному гликолизу, затем проводится метанолиз и образуются ДМФ и ЭГ. Реакция происходит при высокой температуре (около 200°C) под давлением предпочтительно в присутствии катализаторов. ДМФ и ЭГ очищают путем дистилляции, и получают продукты высокой чистоты [28,29].

Улучшенный процесс метанолиза запатентован американской компанией Eastman Co. в 1991 г. [30]. Поток вторичного ПЭТФ растворяется в гликолизованном ПЭТФ, при этом происходит значительная экономия энергии, а метанол используется в реакции в виде перегретого пара. Образующийся ДМФ удаляется в парообразном состоянии. Это позволяет применять более загрязненный ПЭТФ, чем при жидкофазном метанолизе, и делает процесс экономически выгодным.

Если вместо MeOH использовать длинноцепные первичные спирты, то можно получить пластификаторы для ПВХ [31-34]. Так, при использовании 2-этилгексанола в процессе алкоголиза бутылочно-го ПЭТФ был получен с высоким выходом пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ), который по своим качествам не уступал коммерческому [33].

В настоящее время метанолиз успешно используется для переработки отходов предприятий, плёнки, волокна и крошки из бутылок.

Преимущества метанолиза ПЭТФ:

- лёгкость очистки ДМФ;
- качество вторичного ДМФ сопоставимо с качеством ДМФ, полученного из первичного сырья;
- метанол и ЭГ легко регенерируются и могут быть использованы в рецикле.

Недостатки: метанолиз дороже, чем гликолиз, однако возможность использовать сырье большей засоренности может компенсировать более высокую стоимость переработки; продукты метанолиза помимо ДМТ могут содержать примеси гликолей, спиртов и производных фталевой кислоты, разделение которых значительно удорожает процесс; наличие воды в отходах ПЭТФ может нарушить течение метанолиза и затруднить разделение продуктов за счет отравления катализаторов, образования азеотропов, нарушения растворимости продуктов; стоимость

ДМТ, полученного метанолизом ПЭТФ, вдвое выше, чем у исходного ДМТ.

Гибридный процесс гликолиза-гидролиза

Более подробно стоит остановиться на гибридном процессе, совмещающем гидролиз с гликолизом. Этот процесс под торговой маркой Renew разработан фирмой Innovationsin PET [4,35] и позволяет перерабатывать сильно загрязненные пластиковые отходы с обочин, превращая их в высококачественный ПЭТФ, пригодный для использования даже в контакте с пищевыми продуктами.

Главным преимуществом процесса является разлом бутылок из ПЭТФ на месте сбора. Это позволяет избежать стадии сортировки и перевозить большие объемы вторсырья, что снижает транспортные расходы. Схема процесса представлена на рис. 2 [4].

Измельченные отходы ПЭТФ моются во флотационной ёмкости, где бумага и полиолефины всплывают вследствие их меньшей плотности и удаляются. Хлопья ПЭТФ высушиваются в гидроциклоне и частично деполимеризуются под действием паров ЭГ в шнековом конвейере, приобретая хрупкое состояние (стадия охрупчивания). Пары ЭГ вводятся на первой трети длины шнека и затем конденсируются, продолжительность пребывания полимера — 50 мин.

Хрупкие хлопья дробятся, проходя через ролики, на частицы размером не более 1 мм, просеиваются на сите с размером ячеек 700 мкм и затем сепарируются от прилипших загрязнений в процессе замедленного осаждения.

Очищенная крошка ПЭТФ деполимеризуется до БГЭТ методом гликолиза, который далее обрабатывают абсорбентами для удаления пигментов и примесей и фильтруют для удаления частиц субмикронного размера. Затем БГЭТ гидролизуются при

температуре 200°C и образующаяся ТФК осаждается из кипящей воды, тогда как химические загрязнения (кислоты, белки, продукты деструкции) остаются растворенными в воде.

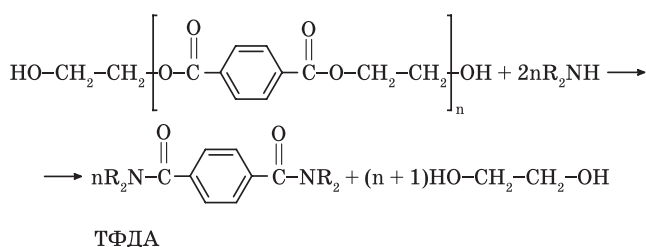
Этиленгликоль выделяют, очищают дистилляцией и проводят процесс этерификации ТФК, получая БГЭТ, который далее полимеризуют обычным способом до получения ПЭТФ высокого сорта.

Преимуществом этого процесса является использование только воды и ЭГ, какие-либо дополнительные реагенты и химикаты не добавляются. Стадия частичного гликолиза (охрупчивание) катализируется гликолятом сурьмы, который изначально содержится в хлопьях ПЭТФ. Процесс гидролиза катализируется образующейся ТФК.

Другие реакции деполимеризации

Для получения продуктов из ПЭТФ можно применять и другие реагенты [36,37]. Так, аммиак и амины селективно расщепляют эфирные связи ПЭТФ в более мягких условиях, чем первичные гидроксильные группы (алкоголиз или гликолиз).

Реакцией вторичного ПЭТФ с безводным аммиаком в ЭГ под давлением 20 атм и в интервале температур от 120 до 180°C получают терефталилдиамид (ТФДА) с выходом > 90% при чистоте > 99% [38].



ТФДА можно конвертировать в терефталилдинитрил и далее гидрировать до N-ксилилендиамина

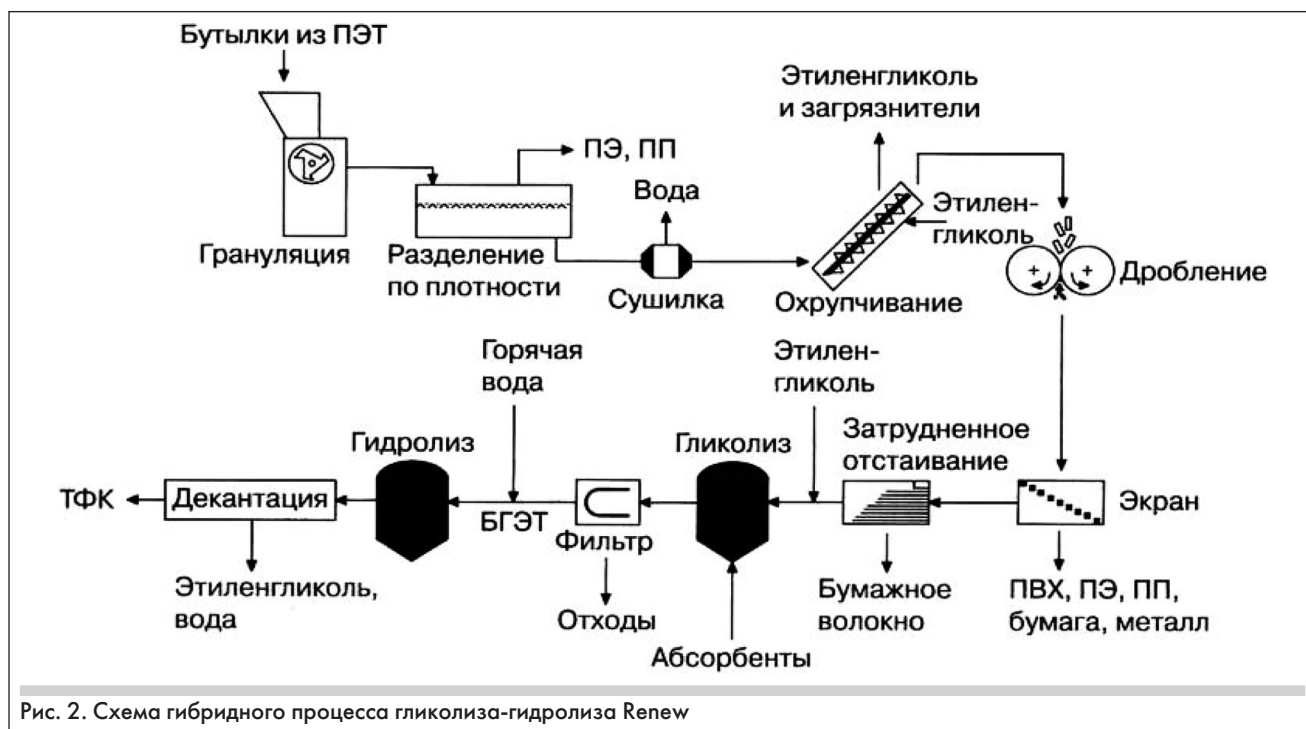


Рис. 2. Схема гибридного процесса гликолиза-гидролиза Renew

(бис-(аминометил)бензола) или 1,4-диаминдиметилциклогексана. N-Ксилилендиамин может использоваться в производстве термостойких полимеров, красителей, как отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии и других.

Аммонолиз низкого давления с аммиаком в ЭГ при температуре 70°C и в присутствии катализатора дает ТФДА с выходом около 87% [39]. Деструкция ПЭТ с аллиламином при 180°C и давлении от 15 до 20 атм без катализатора даёт очень чистый N,N'-диаллилтерефталилдиамид, который может использоваться в качестве твердого высокотемпературного сшивающего агента [36].

Сведений о промышленной реализации данных методов на настоящий момент нет, что, вероятно, связано с вопросами экономической рентабельности их осуществления.

Термический рециклинг ПЭТФ

ПЭТФ в потоке полимерных отходов является одним из наиболее дорогостоящих, поэтому его сжигание представляется наименее целесообразным. Однако в связи с тем, что сортировка загрязненного ПЭТФ является также дорогостоящей процедурой, сжигание сильно загрязненного ПЭТФ может быть подходящим способом утилизации. ПЭТФ имеет примерно ту же калорийность, что и битуминозный уголь (23 МДж/кг) и может сжигаться как заменитель бензина или масел. Сжигание пластиковых отходов с получением энергии подробно описано в книгах [4,5].

Недостатки метода: образование вредных и токсичных продуктов в виде пепла и газов; низкая эффективность выработки электроэнергии; необходимость размещения производства в значительном удалении от городов, что значительно увеличивает транспортные расходы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огрель Л.Д. Оценка накопления, сбора и переработки отходов ПЭТФ в России // Экологический вестник России. — 2012. — № 4. — С. 34.
2. Петов Н.А. Полимерные отходы: оценка образования и пути переработки // Твердые бытовые отходы. — 2008. — № 7. — С. 46; № 8. — С. 46-49.
3. Музлова Г. Российский рынок ПЭТФ: бутылочный тупик? // Нефтегазовая вертикаль. — 2009. — № 3. — С. 50-55.
4. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика: Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 640 с.
5. Ф. Ла Мантуа. Вторичная переработка пластмасс: Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. — СПб.: Профессия, 2007. — 400 с.
6. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. — Томск: Изд-во ТПУ, 2006. — 160 с.
7. Клинков А.С., Беляев П.С., Скуратов В.К., Соколов М.В., Однолько В.Г. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие. — Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. — 100 с.
8. PET Flash, Informationszeitschrift, Verein PET, Recycling Schweiz, Zurich, Switzerland, 2000.

9. Akkapeddi M.K. and Gervasi J. // ACS Polymer Preprints. — 1988. — V. 29. — P. 567.
10. Patent European 422882, 1991.
11. Patent USA 5376734, 1994.
12. Patent USA 5681655, 1997.
13. Cardi N., Po R., Giannotta G., Occhiello E., Garbassi F. and Messina G. // Appl. Polym. Sci. — 1993. — V. 50. — P. 1501.
14. Patent USA 5331065, 1994. Po R., Cardi N., Fiocca L., Gennaro A., Giannotta G. and Occhiello E. Process for preparing high molecular weight polyethylene terephthalate from recycled polyethylene terephthalate.
15. Pan C., Liu H. and Bai R. Chin. // J. Polym. Sci. — 1996. — V. 14. — P. 142.
16. Bikiaris D.N. and Karayannidis G.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. — 1996. — V. 34. — P. 1337.
17. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Галиуллина Л.Р. Рециклинг полиэтилентерефталата с целью получения востребованной на рынке продукции // Мат. 67-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2013». — М., 2013. — С. 26.
18. Давыдова О.В., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г., Ахтямова Р.Р., Калимгулова А.М. Получение пластификатора диоктилтерефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2013. — № 4. — С. 44-47.
19. Yochioka T., Sato T., Okuwaki A. // J. Appl. Polym. Sci. — 1994. — V. 52. — P. 1353.
20. Campanelli J.R., Kamal M.R., Cooper D.G. // J. Appl. Polym. Sci. — 1993. — V. 48. — P. 443.
21. Campanelli J.R., Cooper D.G., Kamal M.R. // J. Appl. Polym. Sci. — 1994. — V. 53. — P. 985.
22. Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1987. — V. 34. — P. 235; Vaidya U. R. and Nadkarni V.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1988. — V. 35. — P. 775.
23. Baliga S. and Wong W.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. — 1989. — V. 27. — P. 2071.
24. Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1987. — V. 34. — P. 235; Vaidya U.R. and Nadkarni, V. M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1988. — V. 35. — P. 775; Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1989. — V. 38. — P. 1179.
25. Rebeiz K.S., Fowler D.W. and Paul D.R. // Trends in Polym. Sci. — 1993. — V. 1. — P. 315.
26. Khan A.K. and Chandra S. // Paint India. — 1995. — V. 45. — P. 35.
27. Kilinc S., Iyim T.B., Emik S., and Ozgumus S. Recycling of Waste PET: Usage as Secondary Plasticizer for PVC // Polymer-Plastics Technology and Engineering. — 2005. — V. 44. — P. 1379.
28. Patent USA 3037050, 1962.
29. Patent USA 3403115, 1968.
30. Patent USA 5051528, 1991.
31. Wang J., Xue C., Wang W. and Jiao S. // Chemical Abstracts. — 1992. — V. 116. — P. 42529.
32. Dupont L.A. and Gupta V.P. // Journal of Vinyl Technology. — 1993. — V. 15. — P. 100.
33. Ostrysz R., Wardzinska E. and Penczek P. // Proceedings of Polymery-2000, Plock, Poland, 1995.
34. Patent USA 5068395, 1991.
35. Patent WO 93/23465, 1993.
36. Spychaj T. and Paszun D. // Die Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia. — 1998. — V. 135. — P. 137.
37. Paszun D. and Spychaj T. Industrial & Engineering Chemistry Research. — 1997. — V. 36. — P. 1373.
38. European Patent 365842 A2, 1990.
39. Indian Patent 154774, 1985.

ANALYSIS METHODS OF RECYCLING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Ishalina O.V., Cand.Sci.(Tech.). Ufa State Petroleum Technological University (st. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

Lakeev S.N., Dr.Sci.(Chem.). Ufa State Petroleum Technological University (st. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

Minnigulov R.Z., Graduate Student. Ufa State Petroleum Technological University (st. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

Maidanova I.O., Cand.Sci.(Chem.). Chemtech-Engineering (ul. Puteyskaya, 25, Ufa, 450105, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

ABSTRACT

The article is devoted to topical issues of waste plastics in Russia. The review of the main methods (mechanical, thermal, chemical) recycling of PET in Russia and other countries, celebrated their advantages and disadvantages are discussed prospects of application. The ways of solving the problem of increasing the intrinsic viscosity of the polymer in the process of mechanical recycling of PET. Particular attention is given to methods chemolysis (hydrolysis, glycolysis and methanolysis to others), the most knowledge-based and promising practices in the processing of polyethylene terephthalate, which allows to obtain high quality products.

Keywords: hydrolysis, glycolysis, methanolysis, dimethyl terephthalate, dioktil terephthalate, recycling, polyethylene terephthalate.

REFERENCES

1. Ogrel' L.D. *Ekologicheskiiy vestnik Rossii*. 2012, no. 4, pp. 34. (In Russian).
2. Petov N.A. *Tverdyye bytovyye otkhody*. 2008, no. 7, pp. 46, no. 8, pp. 46-49. (In Russian).
3. Muzlova G. *Neftegazovaya vertikal'*. 2009, no. 3, pp. 50-55. (In Russian).
4. Shayers J. *Retskling plastmass: nauka, tekhnologii, praktika* [Recycling of plastics: science, technology, practice]. Trans. from eng. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2012, 640 p.
5. *Vtorichnaya pererabotka plastmass* [Plastics recycling]. F. La Mantiya (Ed.). Trans. from eng. Ed. by G.Ye. Zaikov. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007, 400 p.
6. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Protssy pererabotki syr'ya i ratsional'noye ispol'zovaniye prirodnnykh resursov* [Processing of raw materials and natural resources management: training manual]. Tomsk, TPU Publ., 2006, 160 p.
7. Klinkov A.S., Belyayev P.S., Skuratov V.K., Sokolov M.V., Odnol'ko V.G. *Utilizatsiya i vtorichnaya pererabotka tary i upakovki iz polimernykh materialov* [Disposal and recycling of packaging made of polymeric materials]. Tambov, Tamb. gos. tekhn. un-t Publ., 2010, 100 p.
8. *PET Flash*, Informationszeitschrift, Verein PET, Recycling Schweiz, Zurich, Switzerland, 2000.
9. Akkapeddi M.K. and Gervasi J. *ACS Polymer Preprints*, 1988, 29, p.567.
10. *Patent European no. 422882*, 1991.
11. *Patent USA no. 5376734*, 1994.
12. *Patent USA no. 5681655*, 1997.
13. Cardi N., Po R., Giannotta G., Occhiello E., Garbassi F. and Messina G. *Appl. Polym. Sci.*, 50, 1501 (1993).
14. Po R., Cardi N., Fiocca L., Gennaro A., Giannotta G. and Occhiello E. Process for preparing high molecular weight polyethylene terephthalate from recycled polyethylene terephthalate. *Patent USA no. 5331065*, 1994.
15. Pan C., Liu H. and Bai R., Chin. *J. Polym. Sci.*, 14, 142 (1996).
16. Bikiaris D. N. and Karayannidis G. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 34, 1337, (1996).
17. Davydova O.V., Lakeyev S.N., Galiullina L.R. *Retskling polietilentereftalata s tsel'yu polucheniya vostrebovannoy na rynke produktsii* [Recycling PET to produce marketable products in the market]. *Mat. 67 Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchnoy konferentsii «Nef't i gaz — 2013»* [Proc. 67th International Youth Scientific Conference «Oil and Gas — 2013»]. Moscow, 2013, p. 26.
18. Davydova O.V., Lakeyev S.N., Maydanova I.O., Karchevskiy S.G., Akhtyamova R.R., Kalimgulova A.M. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2013, no. 4, pp. 44-47. (In Russian).
19. Yochioka T., Sato T., Okuwaki A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1353 (1994).
20. Campanelli J. R., Kamal M. R., Cooper D. G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 443 (1993).
21. Campanelli J. R., Cooper D. G., Kamal M. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 985 (1994).
22. Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 235 (1987); Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 775 (1988).
23. Baliga S. and Wong W.T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 27, 2071 (1989).
24. Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 235 (1987); Vaidya U.R. and Nadkarni V.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 775 (1988); Vaidya, U.R. and Nadkarni, V.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1179 (1989).
25. Rebeiz K.S., Fowler D.W. and Paul D.R. *Trends in Polym. Sci.*, 1, 315 (1993).
26. Khan A.K. and Chandra S. *Paint India*, 45, 35 (1995).
27. Kilinc S., Iyim T.B., Emik S., and Ozgumus S. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, vol.44, pp. 1379.
28. *Patent USA no. 3037050*, 1962.
29. *Patent USA no. 3403115*, 1968.
30. *Patent USA no. 5051528*, 1991.
31. Wang J., Xue C., Wang W. and Jiao S. *Chemical Abstracts*, 1992, 116, 42529.
32. Dupont L.A and Gupta V.P. *Journal of Vinyl Technology*, 1993, 15, 100.
33. Ostrowski R., Wardzinska E. and Penczek P. *Proceedings of Polymery 2000*, Plock, Poland, 1995.
34. *Patent USA no. 5068395*, 1991.
35. *Patent WO no. 93/23465*, 1993.
36. Szychaj T. and Paszun D. *Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1998, 135, 137.
37. Paszun D. and Szychaj T. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36, 1373.
38. *European Patent no. 365842 A2*, 1990.
39. *Indian Patent no. 154774*, 1985.