

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АММОНОЛІЗУ НА ОСНОВІ ПЕРЕРОБКИ
ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ**

Олейнік Ю. В.¹, Унрод В. І.², Пушкар'ов Ю. М.³

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АММОНОЛИЗА НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Олейник Ю. В.¹, Унрод В. И.², Пушкарёв Ю. Н.³

**RESEARCH OF AMMONOLYSIS PROCESS BASED ON POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE WASTE PROCESSING**

Oleynik Yu.¹, Unrod V.², Pushkarev Yu.³

¹Зав. Лабораторією хіміко-аналітичних досліджень
Українського наукового центру екології моря
Одеса, Україна
yura.oleynik209@gmail.com

²Академік УТА,
д.т.н., професор
керівник регіонального відділення
Української технологічної академії
Черкаси, Україна
unr1948@gmail.com

³Академік УТА,
к.т.н., доцент
кафедри органічних і фармацевтичних технологій ХТФ
Одеського Національного Політехнічного Університету
Одеса, Україна
pushkarev_yura@i.ua

Розглянуто актуальність дослідження процесів переробки відходів поліетилентерефталату. Проведено перший етап досліджень процесу амонолізу. Визначені шляхи подальших досліджень і залежності параметрів процесу важливі для промислового застосування.

Ключові слова: поліетилентерефталат, амоноліз

Рассмотрена актуальность исследования процессов переработки отходов полиэтилентерефталата. Проведён первый этап исследований процесса аммонолиза. Обозначены пути дальнейших исследований и зависимости параметров процесса важные для промышленного применения.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, аммонолиз

The relevance of the study of the processes of processing waste polyethylene terephthalate is considered. The first stage of research on the ammonolysis process has been carried out. The ways of further research and the dependence of the process parameters important for industrial application are indicated.

Key words: polyethylene terephthalate, ammonolysis

ВСТУП

Полімерні відходи є однією з найбільш важливих проблем яка впливає на екосистему як на суші так й в мировому океані.

Світове виробництво полімерів сягає приблизно 275–299 млн. т/рік [1–9], на вторинну переробку приходить 60 % полімерних відходів [10].

В Рамковій директиві Європейської морської стратегії, Регіональних морських конвенціях та міжнародними положеннями морське сміття визнане загрозою для морської фауни.

В Україні проблема з переробкою полімерних відходів підтверджується дослідженнями проведеними в рамках проекту *EMBLAS* [11, 12]. Під час морських експедицій проводився моніторинг мікро пластику (МП) в донних відкладеннях (всі результати наведені в науковому звіті *EMBLAS*).

Середня кількість предметів у пробах донних відкладень ідентифікованих як пластик складає 107,5 шт./кг. Максимальний вміст МП (390 шт./кг) виявлено на північно-західному шельфі, в зоні витоку крупних річок, таких як Дунай та Дніпро.

На рисунку 1 представлено розподіл виявленого МП в залежності від глибини відбору проби донних відкладень. *Joss 1A, Joss 1B, Joss 1 – Joss 11* це станції відбору проб від станцій розташованих на шельфі до глибоководних станцій.

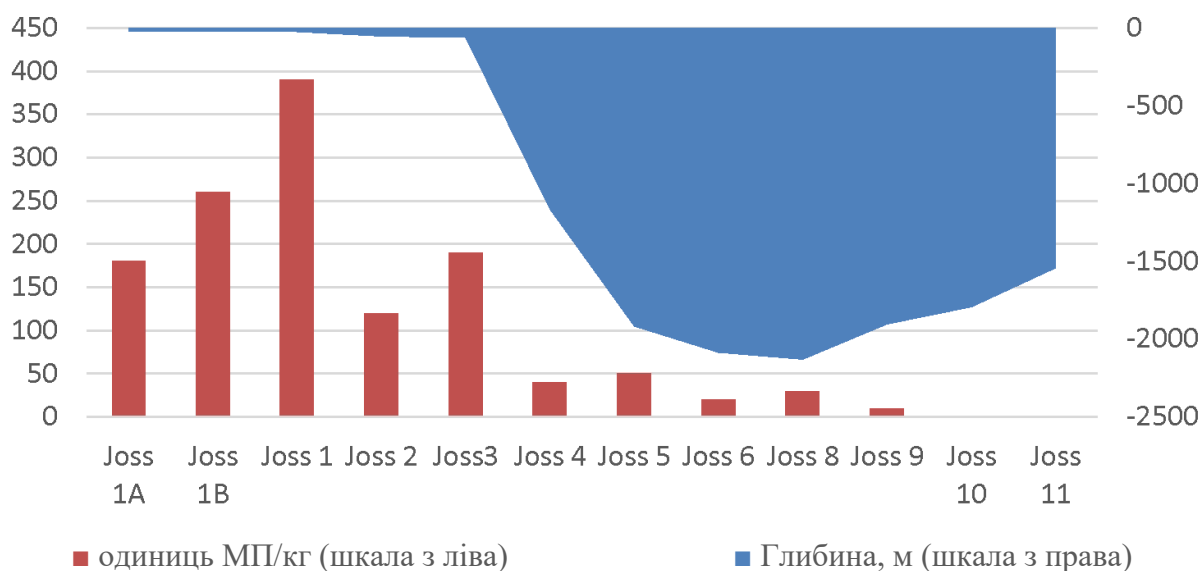


Рис. 1. Співвідношення кількості МП у відкладах з глибинами

Були визначені різні типи пластику: поліетилен та поліпропілен (ПЕ / ПП), поліаміди (нейлон), акрилат/ПЭ-акрилати, віскоза, полівінілхлорид (ПВХ) Відносний вміст кожного типу МП: ПЕ / ПП (44 %), поліаміди (32 %), акрилати та сополімери поліетилен-акрилат (13 %), віскоза (4 %), ПВХ (5 %) та не ідентифіковані полімери (2 %).

Для прикладу на рисунку 2 представлені фото з мікроскопу зняті, в візуальному спектрі та при довжінні хвилі $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 1435 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , та загальна спектрограма для зразку з темно-синім волокном товщиною біля 30 мкм , що складає більш 700 мкм в полі зору мікроскопу. Спектри, зібрані з волокна, вказують підвищене поглинання порівняно з спектрами фільтру в області $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (група CH), при 1435 (група CH_2) і 1376 cm^{-1} (група CH_3) і між 3540 cm^{-1} і 3120 cm^{-1} (група OH). На поверхні волокна не було спектрів, які належать іншим функціональним групам. Спектри групи CH , CH_2 і CH_3 були віднесені до поліпропілену, спектр групи OH (разом з вигином OH з центром в 1640 cm^{-1}) віднесена к присутності води яка адсорбована на волокну.

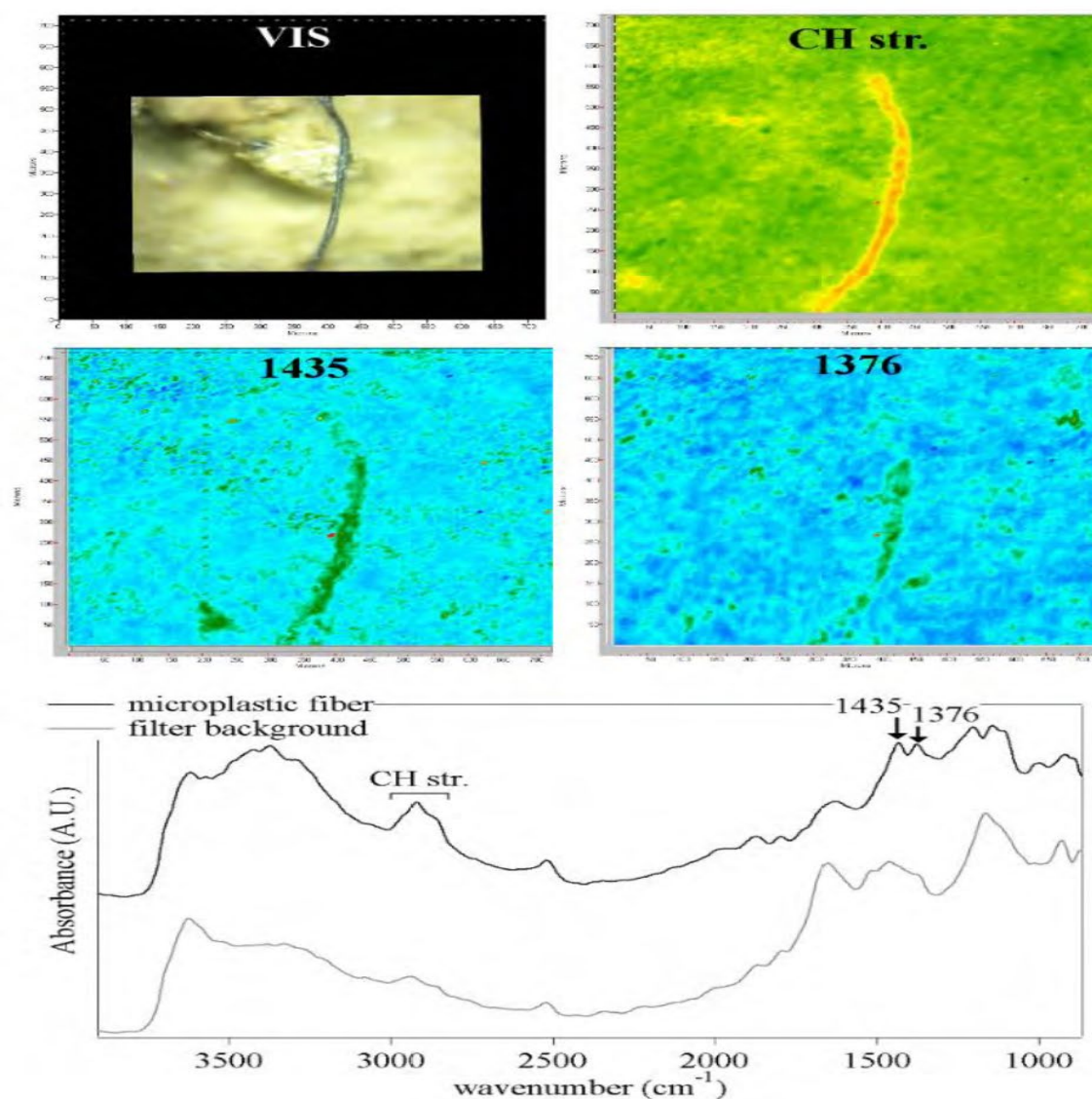


Рис. 2. Фото з мікроскопу зняті, в візуальному спектрі та при довжінні хвилі 2900 , 1435 , 1376 cm^{-1} , та загальна спектрограма МП знятого на ІК спектрометрі

МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою досліджень є вивчення процесу переробки відходів поліетилентерефталату (ПЕТФ) методом амонолізу, як можливість знизити вплив полімерних відходів на екосистему в Чорному морі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Експерименти проводяться на установці прискореної екстракції розчинником фірми FMS (PLE) дивись рисунок 3.



Рис. 3. Система прискореної екстракції розчинником, реакційна комірка об'ємом 50 мл

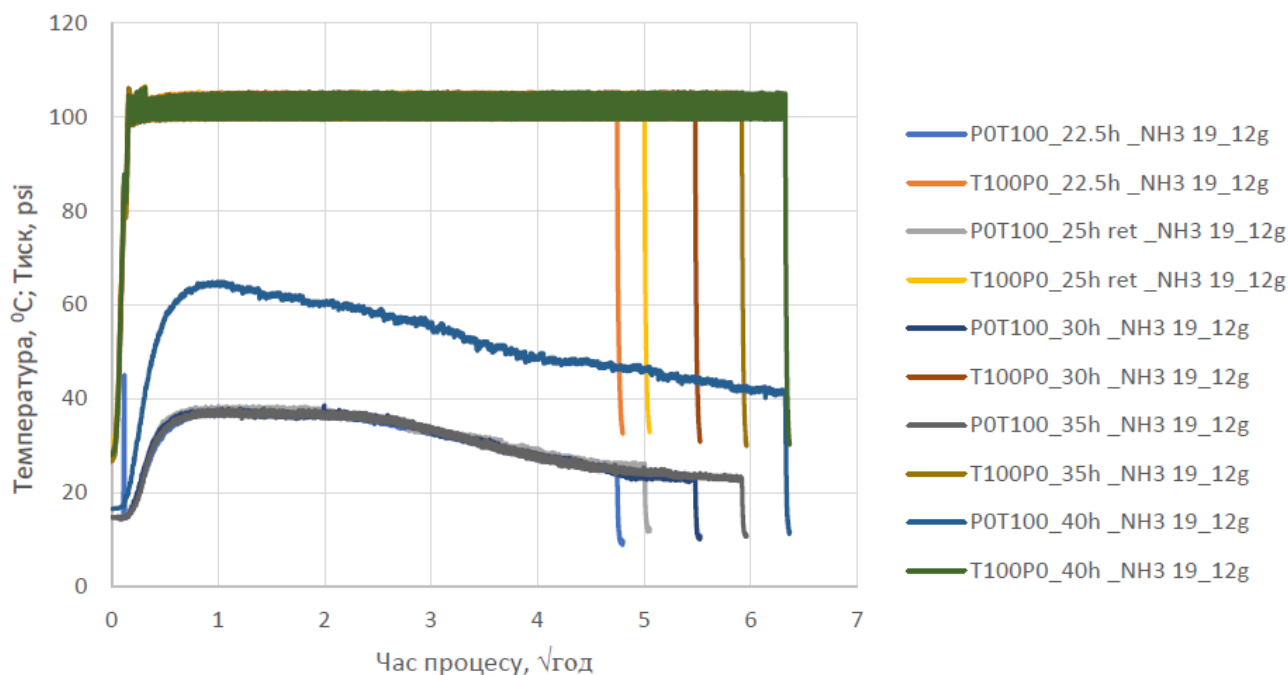
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В ході експериментів було завдання дослідити оптимальні параметри процесу переробки, отримані продукти на екологічну безпечність, або з метою їх повторного застосування в модифікації нових полімерних композицій. Для проведення експерименту використовувалася реакційна комірка циліндричної форми, виконана з нержавіючої сталі, підігрів здійснювався зовнішнім електричним кожухом з контролем і управлінням температурою процесу.

У першому етапі експерименту:

- Температура проведення процесу $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Початковий надлишковий тиск в системі $P = 0$;
- Концентрація водного розчину NH_3 $C = 19,7\text{ \% мас.}$;
- Об'єм розчину NH_3 , що закачується в реакційну комірку $V = 51\text{ мл}$;
- Маса відходів ПЕТФ (використана пляшка), в реакційній комірці $m = 12\text{ г}$.

На першому етапі час витримки процесу амонолізу, вибрано 22,5; 25; 30; 35; 40 годин. В ході експерименту було помічено зміна тиску в реакційній комірці зі збільшенням часу протікання експерименту. На рисунку 4 представлені тренди тиску і температури в залежності від часу процесу в ході експерименту. На рисунках часова шкала представлена як логарифмічна.



Тренди тиску, <i>psi</i>	Тренди температури, °C
POT100_22.5h_NH3 19_12 g	T100 P0_22.5h_NH3 19_12 g
POT100_25h ret_NH3 19_12 g	T100 P0_25h ret_NH3 19_12 g
POT100_30h_NH3 19_12 g	T100 P0_30h_NH3 19_12 g
POT100_35h_NH3 19_12 g	T100 P0_35h_NH3 19_12 g
POT100_40h_NH3 19_12 g	T100 P0_40h_NH3 19_12 g

Рис. 4. Тренди тиску та температури в процесі амонолізу

Як видно з рисунка 4:

- тренди температури відображують нагрів реакційної комірки, витримку при температурі 100 °C заданий час та зниження температури під час охолодження реакційної комірки;
- тренди тиску мають чотири зони: 1 зона – це підйом тиску за рахунок розігріву реакційної комірки; 2 зона – це плато стабілізація тиску при заданій температурі; 3 зона – це інтенсивне зниження при стабільній температурі; 4 зона – це зменшення швидкості падіння тиску і практична стабілізація його на одному рівні аж до закінчення експерименту і початку охолодження реакційної комірки.

Зниження тиску під час експерименту по відношенню до його максимального значення при всіх випробуваннях становить 30 %.

Відмінність тренду тиску під час проведення експерименту з витримкою в 40 годин від інших експериментів пояснюється більшою кількістю розчину аміаку, закачаного в реакційну осередок що дало при розігріві вищий рівень тиску.

При всіх випробуваннях процесу амонолізу повного розкладання 12 г відходів ПЕТФ досягти не вдалося, маса ПЕТФ була взята з надлишком.

ВИСНОВКИ

- У виробничих цілях слід розглядати тимчасові рамки інтенсивного зниження тиску, де реакція амонолізу протікає з високою швидкістю.
- Температура процесу 100 °C замала, процес амонолізу протікає з низькою швидкістю.
- Відношення між розчином NH₃ та взятими на переробку відходами ПЕТФ треба змінювати в сторону надлишку розчину аміаку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Rilling M. C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 6453–6454.
2. Wright S. L., Thompson R. C., Galloway T. S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environ. Pollut.* 2013. V. 178. P. 483–492.
3. Koelmans A. A. ET&C perspectives. *Environ. Toxicol. Chem.* 2014. V. 33. P. 5–10.
4. Eriksen M., Lebreton L. C. M., Carson H. S., Thiel M., Moore C. J., Borerro J. C., et al. *Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea* // PLoS ONE. 2014. 9(12): e111913. doi:10.1371/journal.pone.0111913 (<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0111913>)
5. Velis C. A. Global recycling markets - plastic waste: A story for one player – China // Report prepared by FUELogy and formatted by D-waste on behalf of International Solid Waste Association. *Globalisation and Waste Management Task Force*. ISWA. Vienna. September 2014. 2014. 66 p.
6. Bergmann M., Gutow L., Klages M. *Marine Anthropogenic Litter*. Springer. 2015. 447 p. DOI 10.1007/978-3-319-16510-3
7. PlasticsEurope 2014 <http://www.plastval.pt/conteudos/File/Publicacoes/Plastics%20-%20the%20Facts%202014.pdf> (accessed 29 June 2015).
8. Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 2015. V. 347 (6223). P.768–771. DOI:10.1126/science.1260352.
9. Rocha-Santos T., Duarte A. C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2015. V. 65. P. 47–53.
10. Upendra Bhatt. Recycling & Managing the Plastic Waste. *Conference on Recycling & Managing the Plastic Waste. ASSOCHAM*, May 30, 2015. New Delhi. 11 p. http://www.assocham.org/upload/event/recent/event_1150/Mr_Upendra_Bhatt_Plastic_Waste_Management-cKinetics_May_30-15.pdf
11. National Pilot Monitoring Studies and Joint Open Sea Surveys in Georgia, Russian Federation and Ukraine, 2016. Final Scientific Report, desember 2017. P.479.
12. National Pilot Monitoring Studies and Joint Open Sea Surveys in Georgia, Russian Federation and Ukraine, 2017. Draft Final Scientific Report, November 2018. P. 573.