

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Дніпровська політехніка»

Навчально-науковий інститут природокористування
Кафедра екології та технологій захисту навколишнього середовища

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
кваліфікаційної роботи ступеня магістр

студентки Фортуни Марії Вячеславівни
(ПІБ)

академічної групи 101М-22-1П
(шифр)
(шифр)

спеціальності 101 «Екологія»
(код і назва спеціальності)

за освітньо-професійною програмою – Екологія

на тему «УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ»
(назва за наказом ректора)

Керівники	Прізвище, ініціали	Оцінка	Підпис
роботи	Борисовська О.О.		
розділів:			
Теоретичного	Борисовська О.О.		
Дослідного	Борисовська О.О.		
Практичного	Борисовська О.О.		
Охорони праці	Столбченко О.В.		
Економічного	Павличенко А.В.		
Рецензент			
Нормоконтролер	Грунтова В.Ю.		

Дніпро
2023

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Дніпровська політехніка»

ЗАТВЕРДЖЕНО:
 завідувачка кафедри ЕТЗНС
 _____ Борисовська О.О.
 «__» _____ 2023 року

ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу ступеня магістра
 студентці Фортуні М.В. академічної групи 101м-22-1 ІІІ
 (прізвище та ініціали) (шифр)

спеціальності 101 «Екологія»

за освітньо-професійною програмою – Екологія

на тему **«УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
 ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ»**, затверджену наказом
 ректора НТУ «Дніпровська політехніка» від 17.10.2023 р. №1265-с

(наводиться наказ, яким затверджено тему кваліфікаційної роботи)

Розділ	Зміст	Термін виконання
Теоретичний	Виконати аналіз літератури з проблеми утворення відходів поліетилентерефталату	19.09.23 – 27.10.23
Дослідницький	Дослідити фітотоксичні та фізико-механічні властивості вторинного поліетилентерефталату	28.10.23 – 10.11.23
Практичний	Розробити рекомендацій щодо удосконалення технології переробки вторинного поліетилентерефталату	11.11.23 – 24.11.23
Охорона праці	Розробити заходи з охорони праці при реалізації запропонованих рішень	25.11.23 – 08.12.23
Економічний	Розрахувати капітальні і експлуатаційні витрати запропонованого способу переробки вторинного поліетилентерефталату	25.11.23 – 08.12.23

Завдання видано _____

(підпис керівника)

Борисовська О.О.

(прізвище, ініціали)

Дата видачі: 19.09.2023 р.

Дата подання до екзаменаційної комісії: _____

Прийнято до виконання _____

(підпис студента/студентки)

Фортуна М.В.

(прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 101 с., 43 рис., 11 табл., 5 додатків, 27 джерел.

Мета кваліфікаційної роботи: дослідження фітотоксичних та фізико-механічних властивостей вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) та удосконалення технології переробки вторинного ПЕТФ.

У кваліфікаційній роботі наведено аналіз проблеми утворення відходів поліетилентерефталату, проаналізовані екологічні наслідки захоронення цього пластику на санітарних полігонах та сміттєзвалищах та спалювання в умовах сміттєспалювальних заводів.

У другому розділі виконані дослідження фітотоксичних та фізико-механічних властивостей вторинного поліетилентерефталату. Визначена величина фітотоксичного ефекту, який спричиняє вторинний ПЕТФ на рослину-біоіндикатора, а також встановлені оптимальні параметри термічної обробки поліетилентерефталату для подальшої переробки.

У технологічному розділі роботи запропоновані заходи щодо удосконалення технології переробки вторинного поліетилентерефталату

У розділі «Охорона праці» обґрунтовані заходи щодо безпечного виконання робіт зі збору, сортування та переробки вторинного поліетилентерефталату.

В економічній частині наведено розрахунки економічного ефекту, якого можна досягнути при реалізації запропонованого рішення.

Практичне значення роботи полягає у суттєвому підвищенні екологічної безпеки досліджуваної території, зменшенні об'ємів накопичення відходів, виробництві та реалізації нових видів продукції.

ПЛАСТИК, ПОЛІМЕРНІ ВІДХОДИ, ПЕРВИННИЙ ПОЛІЕТИЛЕН-
ТЕРЕФТАЛАТ, ВТОРИННИЙ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, ПОВОДЖЕННЯ
З ВІДХОДАМИ, БІОІНДИКАЦІЯ, ФІТОТОКСИЧНИЙ ЕФЕКТ, ЕКОЛОГІЧНА
НЕБЕЗПЕКА, УТИЛІЗАЦІЯ, ПЕРЕРОБКА, РЕЦИКЛІНГ, ВТОРИННА
СИРОВИНА

ЗМІСТ

ЗМІСТ	4
ВСТУП.....	6
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМИ УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ	8
1.1 Види пластику та їх екологічна характеристика	8
1.2 Переваги та недоліки використання ПЕТФ та тари з нього	15
1.3 Аналіз обсягів виробництва та використання ПЕТФ у світі та в Україні.....	18
1.4 Екологічні наслідки захоронення ПЕТФ на санітарних полігонах та сміттєзвалищах	22
1.5 Екологічні наслідки спалювання ПЕТФ в умовах сміттєспалювальних заводів.....	24
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІТОТОКСИЧНИХ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОГО ПЕТФ.....	29
2.1 Фізико-хімічні та механічні властивості ПЕТФ	29
2.2 Дослідження фітотоксичних властивостей вторинного ПЕТФ методами біоіндикації.....	30
2.3 Дослідження фізико-механічних властивостей вторинного ПЕТФ .	37
3 УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ	47
3.1 Огляд технології виробництва первинного ПЕТФ	47
3.2 Порівняльний аналіз технологій переробки вторинного ПЕТФ.....	52
3.3 Розробка рекомендацій щодо удосконалення технології переробки вторинного ПЕТФ	58
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	65

5 ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ	Ошибка! Закладка не определена.
ВИСНОВКИ	66
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	68
Додаток А	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток Б.....	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток В.....	Ошибка! Закладка не определена.

ВСТУП

Актуальність теми.

Вивчення властивостей вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) та удосконалення технології його переробки визнаються ключовими природоохоронними викликами сьогодення з огляду на зростання використання та виробництва ПЕТФ. Активний розвиток цих процесів призводить до збільшення обсягів вторинних матеріалів, і недостатня ефективність управління цими відходами може призвести до серйозних проблем екологічного характеру. Вдосконалення технологій переробки вторинного ПЕТФ визначається як необхідна складова для зменшення впливу цього полімеру на навколишнє середовище та забезпечення його ефективного вторинного використання.

Мета роботи та завдання кваліфікаційної роботи. Метою роботи є дослідження фітотоксичних та фізико-механічних властивостей вторинного поліетилентерефталату та удосконалення технології переробки вторинного ПЕТФ.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі **завдання**:

1. Виконати аналіз літератури з проблеми утворення відходів поліетилентерефталату.
2. Дослідити фітотоксичні та фізико-механічні властивості вторинного поліетилентерефталату.
3. Розробити рекомендацій щодо удосконалення технології переробки вторинного поліетилентерефталату.
4. Розробити заходи з охорони праці при реалізації запропонованих рішень
5. Розрахувати капітальні і експлуатаційні витрати запропонованого способу переробки вторинного поліетилентерефталату

Об'єкт досліджень – вторинний поліетилентерефталат.

Предмет досліджень – фітотоксичні та фізико-хімічні властивості вторинного поліетилентерефталату як вторинного матеріального ресурсу та напрями його утилізації.

Апробація результатів магістерської роботи.

Апробація роботи проводилась на XI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (22-24 листопада 2023 року, м. Дніпро). За результатами досліджень надруковано тези доповіді.

Публікації:

1. Дослідження фітотоксичних властивостей вторинного ПЕТФ методами біоіндикації / Борисовська О.О., Фортуна М.В. // Молодь: наука та інновації: матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпро, 22-24 листопада 2023 року / Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» – Дніпро: НТУ «ДП», 2023. – С. 151-153.

2. Оцінка забруднення водного середовища мікропластиком/ Борисовська О.О., Фортуна М.В. Збірник наукових праць НГУ. – 2021. – №65. – С. 195-206. (фахове видання).

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМИ УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

1.1 Види пластику та їх екологічна характеристика

Життя сучасної людини неможливо уявити без полімерів. Використання матеріалів, таких як пластик, гума та інші синтетичні матеріали, стало необхідним і надзвичайно поширеним в сучасному світі. Масштаб використання полімерів людиною вражає і має великий вплив на наше повсякденне життя та наші соціально-економічні системи.

Класифікація полімерів відбувається за їх ознаками (що зазначено на Рисунку 1.1): за походженням; за складом; методами утворення; структурою; галузями використання.



Рисунок 1.1 – Класифікація полімерів

Розглянемо один з найрозповсюдженіших видів полімерів, такий як пластик. На даний момент нараховується близько 150 видів пластику. Для того, щоб отримати певні властивості пластику, до їх складу додають до 20 видів

різних добавок, деякі з них є токсичними. Пластмаси класифікують за різними критеріями: хімічний склад, жирність, жорсткість. Але головним критерієм, який пояснює природу полімеру, є характер поведінки пластика при нагріванні. За цією ознакою усі пластики діляться на три основні групи: термопласти, реактопласти та еластомери [1].

Усі вироби з пластику маркуються спеціальними позначками. Це зроблено для оптимізації процесу утилізації та повторного використання пластмасових виробів. Стандарти маркування пластика були створені в 1988-му році Співтовариством пластикової індустрії (The Society of the Plastics Industry, Inc.). Це маркування являє собою три стрілки в формі трикутника, всередині якого розміщені літери, які позначають тип пластика. Тим видам пластику, які використовуються найчастіше, привласнені номери від 1 до 6. Номер 7 – інше – ввели пізніше в США, так як закон зобов'язував маркувати всю упаковку [2]. Приклад маркування пластика наведено на Рисунку 1.2.



Рисунок 1.2 – Маркування пластика

1 – Поліетилен терефталат, PET або ПЕТФ

Найпоширеніший вид пластику. Є дешевий у виробництві. Добре піддається переробці. У чистому вигляді не токсичний. Але може містити фталати та інші токсичні хімічні зв'язки. Категорично не рекомендується використати його повторно. Термін придатності виробів – один рік.

У пляшки, які виготовлені з цього пластику, розливають воду, сік, соняшникову олію, кетчуп і майонез, косметичні засоби. Оскільки при дії високої температури, сонячної енергії він починає випаровуватися або розчинятися у продукті, це насичує його небезпечними речовинами, зокрема 17 бісфенолом А (виділяється при багаторазовому використанні пластику і частому митті). У свою чергу ця речовина продукує розвиток різних хронічних захворювань серця та печінки, репродуктивної системи, а також викликає рак грудей [3]. Маркування поліетилен терефталату, PET або PETФ наведено на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Маркування поліетилентерефталату, PET або PETФ

2 – Поліетилен високої щільності, PEHD (HDPE)

Непрозора, досить щільна пластмаса. З неї виробляють пляшки та пакети для молочних продуктів, косметику, ковпачки для пляшок, одноразовий посуд, контейнери для їжі, іграшки, різні кришки від пляшок та кришки від пляшок, міцні сумки для покупок, пакувальні пакети та коробки. У повсякденному житті розповсюджується у вигляді лотків для упаковки напоїв, пакувального паперу для побутової техніки та самоклеючих харчових плівок. Упаковка з цього пластику може протистояти маслу, кислоті, луку та іншим шкідливим речовинам. Вчені та експерти кажуть, що продукція з даного виду пластику є

безпечною для здоров'я людини [3].

Приймається на переробку. Маркування поліетилену високої щільності, PEHD (HDPE) наведено на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Маркування поліетилену високої щільності, PEHD (HDPE)

3 – Полівінілхлорид, PVC або ПВХ

Це найбільш отруйний та найбільш небезпечний для здоров'я вид пластику. Практично не піддається переробці. Масово виробляється з 30-х років минулого сторіччя.

Завдяки техніко-фізичним властивостям полівінілхлориду, його застосовують в самих різних сферах життєдіяльності. Великою популярністю користується виробу ПВХ у будівництві. Це віконні блоки, перегородки, панелі, елементи меблів, покриття для підлоги. Матеріал вільно конкурує з традиційним склом, металом, деревиною. При будівництві інженерних і каналізаційних систем, трубопроводів, застосовують труби-ПВХ – герметичні, міцні і водостійкі. Надійністю, практичністю і довговічністю відрізняються і комплектуючі для комунікацій з ПВХ. Такий пластик м'який і гнучкий, в основному використовують для виготовлення упаковки для іграшок, а також для зберігання масел чи олій. Також виготовляють блістерні упакування для великої кількості споживчих товарів, пластикових труб, деталей для техніки, віконних рам та шлангів для садівництва.

Товари, які виготовлені з цього виду пластику, виділяють високотоксичні хлорорганічні сполуки. Вони негативно впливають на гормональну систему та її

баланс. Дослідники та науковці надають рекомендації щодо утримувати від купівлі товарів з такого пластику, оскільки він повторно не переробляється [3]. Маркування полівінілхлориду, PVC або ПВХ наведено на рис. 1.5.



Рисунок 1.5 – Маркування полівінілхлориду, PVC або ПВХ

4 – Поліетилен низької щільності, PELD (LDPE)

До 60-х років повністю замінив целофан. Вважається безпечним та придатним для харчових продуктів. Добре переробляється.

Широко використовується як пакувальний матеріал. Такий пластик має пластичні властивості, є матовим. Переробка відбувається за допомогою методу екструзії завдяки двом способам: шляхом роздування до рукавної плівки; за допомогою охолоджувального валика до плоскої плівки. Утворена плівка є досить міцною при низьких температурах, при стискуванні і розтягуванні, а також стійка до ударів, але головною особливістю плівки є її досить низька температура розм'якшення, близько ста градусів. Такий вид пластику не виділяє високотоксичних речовин у довкілля, є при безпосередньому контакті безпечним для організму людини. Застосовується для виробництва пляшок та різних пакетів для супермаркетів, CD і DVD дисків. Від поліетилену високого тиску відрізняється тим, що погано розтягується і рветься [3].

Маркування поліетилену низької щільності, PELD (LDPE) наведено на рис. 1.6.



Рисунок 1.6 – Маркування поліетилену низької щільності, PELD (LDPE)

5 – Поліпропілен, PP або ПП

Є безпечним при контактах з їжею. Вид пластику, який при нагріванні не плавиться, тобто є термостійкий. Товари з такого пластику забарвленні у білий колір або напівпрозорий відтінок. З нього виготовляють відра, посуд для гарячих страв, одноразові шприци, мішки для цукру, контейнери для заморожування продуктів, кришки для пляшок, диски, пляшки для кетчупів, стаканчики для йогуртів, труби, бампери. Виробництво поліпропілену відбувається за допомогою суспензійного, розчинного або газофазного процесу, в якому пропіленовий мономер піддається впливу тепла і тиску в присутності каталітичної системи. Полімеризація досягається при відносно низьких температурах і тиску. Отриманий продукт легко забарвлюється. Відмінності в каталізаторі і умовах виробництва можуть бути використані для зміни властивостей пластику [3]. ПП можна переробити.

Маркування поліпропілену, PP або ПП наведено на рис. 1.7.



Рисунок 1.7 – Маркування поліпропілену, PP або ПП

6 – Полістирол, PS або ПС

Являється потенційно небезпечним, через вміст стиролу. Підлягає переробці. Полістирол часто використовується при виробництві кавових склянок і контейнерів для швидкого харчування (одноразовий посуд), дитячих іграшок, теплоізоляційних плит, декоративної плитки для стелі, пакувальних таць для продуктів харчування в супермаркетах, фасувальних коробок для яєць. Варто використовувати один раз: при нагріванні чи повторному використанні може виділятися стирол. Є недорогим, легким і досить міцним видом пластику, але є непридатним для зберігання гарячої їжі і напоїв [3].

Маркування полістиролу, PS або ПС наведено на рис. 1.8.



Рисунок 1.8 – Маркування полістиролу, PS або ПС

7 – інше або other

До групи «інші види пластику» відноситься будь-який інший пластик, який не може бути включений в попередні групи, найчастіше це є багатошарові упаковки або упаковка, що містить кілька видів пластику. Сюди відноситься, наприклад полікарбонат, який використовується для виробництва прозорих твердих виробів, таких як одноразові виделки, ложки та ножі, дитячі пляшки або багаторазова тара для води. До цієї групи також відносяться сучасні екологічні види пластику, які розкладаються в природних умовах. Маркування інших видів пластику наведено на рис. 1.9.

Даний пластик можна відрізнити за такими ознаками:

- при згинанні на лінії згину з'являється біла смуга;
- шов на дні пляшки має два симетричні напливи [3].



Рисунок 1.9– Маркування інше або other

1.2 Переваги та недоліки використання ПЕТФ та тари з нього

Дослідження з поліетилентерефталату було розпочато у 1935 році в англійській текстильній компанії Calico Printers Association співробітниками Рексом Вінфілдом та Джеймсом Діксоном. Вони розглядали його як потенційний матеріал для виробництва ниток, але пізніше виявилось, що ПЕТФ має численні корисні властивості, що зробило його придатним для виробництва пляшок та інших контейнерів.

Патенти на винахід нових синтетичних волокон були зареєстровані 29 липня 1941 року та 23 серпня 1943 року. Опубліковано у 1946 році. А після публікації, через п'ять років, придбані фірмами ICI та Du Pont. У 1973 році головний інженер компанії Натаніел Уайет зайнявся розробкою легкої, хімічно та біологічно нейтральної упаковки, отримав відповідний патент і до 1976 року ПЕТФ ліг в основу пластикової пляшки [4].

ПЕТФ набув своєї популярності у 1970-1980 роках завдяки легкості, прозорості та міцності і залишається найрозповсюдженим серед матеріалів й донині. Споживачі оцінили його зручність та ефективність для упаковки напоїв та харчових продуктів, і не тільки.

Серед найпоширеніших застосувань ПЕТФ можна виділити такі:

1. Упаковка напоїв: ПЕТ-пляшки використовуються для упаковки води, газованих і негазованих напоїв, соків, спортивних напоїв, кави, чаю та інших напоїв. Вони легкі, міцні та мають герметичні кришки, що зберігають напої свіжими.

2. Упаковка харчових продуктів: ПЕТ контейнери та пляшки використовуються для упаковки соусів, олії, сиропів, джемів, меду та інших продуктів. Вони є стійкими до корозії і дозволяють споживачам легко перевіряти вміст.
3. Одяг і текстиль: ПЕТ використовується для виробництва поліестерових волокон, які використовуються у текстильній промисловості для виготовлення одягу, білизни та інших текстильних виробів.
4. Медицина: ПЕТ використовується для виробництва медичних пляшок та контейнерів, а також для створення обгортки для фармацевтичних продуктів.
5. Електроніка: використовується в електронній промисловості для виробництва ізолюючих матеріалів та компонентів електронних пристроїв.
6. Упаковка косметики: упаковки косметичних засобів, парфумів та тональних засобів.

Загалом, ПЕТФ є універсальним матеріалом, який знаходить застосування в різних галузях, має певні переваги, які роблять його популярним і широко використовуваним матеріалом:

1. Легкість і міцність: ПЕТФ є легким, але при цьому міцним матеріалом, він стійкий до ударів, його не можна розбити, що робить його ідеальним для виробництва пляшок та інших контейнерів, які повинні залишатися надійними під час транспортування та зберігання.
2. Прозорість: ПЕТФ має добру прозорість і блиск, що дозволяє відображати продукти вигідно і привабливо для споживачів.
3. Хімічна стійкість: Він стійкий до багатьох хімічних речовин, що робить його ідеальним для упаковки харчових продуктів і напоїв.
4. Вторинна переробка: ПЕТФ може бути вторинно перероблений, що сприяє зменшенню викидів та використанню вторинних сировинних ресурсів. Можливість переробки ПЕТФ гранул у різні види упаковки екструзією з роздувом, литтям під тиском та термоформуванням є суттєвою його перевагою.

5. Бар'єрні властивості: ПЕТФ має високий рівень бар'єрної властивості, що допомагає зберігати продукти від впливу зовнішнього середовища, такого як кисень і світло.
6. Ефективність та економія: Виробництво та транспортування продуктів у ПЕТ-контейнерах може бути економічно вигідним завдяки їх легкій вазі та низьким витратам на виробництво.
7. Розширене використання: ПЕТФ використовується для виробництва не лише пляшок і контейнерів, але і волокон для одягу, термоусадочної упаковки, медичних виробів та інших товарів.

З урахуванням цих переваг ПЕТФ залишається важливим матеріалом у багатьох галузях, особливо в упаковці і транспортуванні продуктів.

Але як і будь-який матеріал, крім переваг ПЕТФ також має деякі недоліки, включаючи:

1. Екологічні проблеми: Виробництво та утилізація ПЕТ-тари не належним чином може призводити до забруднення водойм, забруднення повітря та надлишкових відходів. Він не розкладається природним чином і може залишатися у довкіллі тривалий час.
2. Вторинна переробка: Хоча ПЕТФ може бути вторинно перероблений, це вимагає великих зусиль і ресурсів. Рециклінг великих обсягів ПЕТФ є витратним, через що погано налагоджений в Україні.
3. Взаємодія з їжею і напоями: ПЕТФ може виділяти хімічні сполуки, особливо при високих температурах, що може впливати на безпеку харчових продуктів. Це особливо важливо в разі використання ПЕТ-пляшок для гарячих напоїв.
4. Можливий ризик для здоров'я: Існують думки щодо того, що деякі хімічні речовини, які можуть виділятися з ПЕТ, можуть бути потенційно шкідливими для здоров'я людини.

Враховуючи ці недоліки, важливо розсудливо використовувати ПЕТ-пластик, уникати зайвого використання, а також сприяти переробці та вторинному використанню цього матеріалу.

Тема негативного впливу ПЕТФ на природне середовище стає дедалі популярнішою по всьому світі. І спонукає все більшу кількість компаній та організацій шукати способи зменшити вплив ПЕТ-пластику на довкілля та збільшити його переробку и та вторинне використання.

1.3 Аналіз обсягів виробництва та використання ПЕТФ у світі та в Україні

За даними Союзу німецьких машинобудівників (VDMA), на світовому ринку з 1331 млрд одиниць тари для напоїв і рідких харчових продуктів майже половину, а саме 43 % складають пляшки з ПЕТФ, 24 % – тара з алюмінію, 18 % – зі скла, 15 % – з інших полімерів, це зазначено на Рисунку 1.10 [5].



Рисунок 1.10 – Структура упаковки за видами пакувальних матеріалів для напоїв та рідких харчових продуктів у світі у %

Поліетилентерефталат є одним з найбільш широко використовуваних полімерів у світі. Згідно зі звітом аналізу світового ринку споживання ПЕТФ-упаковки, проведеного компанією Smithers Pira, виробництво ПЕТФ за 2013 рік становило 11,84 млн т. Світове споживання ПЕТ-упаковки зростало протягом 2015-2019 років із середньорічними темпами на 4,0% до 21,8 млн т. Дані ринкового звіту Smithers «Майбутнє ПЕТ-упаковки до 2025 року» показують, що глобальний попит у 2020 році сягає 22,65 млн. т і, за прогнозами, зростатиме

протягом 2020–2025 років із середньорічним темпом 3,7% до 27,1 млн. т. Таке зростання забезпечить регіони, що розвиваються, завдяки таким сегментам, як: молочні продукти, соки, пиво та вина [6].

Китай є найбільшим виробником ПЕТФ, на нього припадає більше половини світового виробництва, за ним йдуть Європа, Північна Америка та Азія (за винятком Китаю). Сполучені Штати, Японія та Бразилія також є основними виробниками ПЕТФ.

Світове споживання ПЕТФ також зростає через зростання попиту на пакувальні матеріали та пляшки. Азіатсько-Тихоокеанський регіон є найбільшим регіональним споживачем ПЕТ-упаковки, на який припадає 36,7% світового споживання ПЕТ-упаковки в 2019 році. Північна Америка є другим за величиною регіональним ринком з часткою 20,5%, за нею йде Західна Європа з показником 17,9%. У 2020-2025 роках споживання ПЕТ-упаковки в Азіатсько-Тихоокеанському регіоні зростатиме найшвидшими темпами, а також на Близькому Сході та в Африці. Підвищення рівня життя, зростаюча урбанізація, розвиток інфраструктури роздрібної торгівлі та заміна традиційних типів упаковок цьому сприятимуть [6].

Промисловість напоїв є одним із основних споживачів ПЕТФ, причому бутильована вода є найпоширенішим продуктом, разом з газованими безалкогольними напоями. У 2019 році бутильована вода була найбільшим ринком кінцевого світового споживання ПЕТ-упаковки, на неї припадало 34,6%, а на газовані безалкогольні напої йшло 27,1% від загальної кількості ПЕТ-тари.

Прогнозується, що саме через бутильовану воду продовжиться значне зростання попиту на ПЕТ-тару. В той час як попит на газовані безалкогольні напої буде зменшуватися, головним чином через те, що європейські та північноамериканські споживачі перейдуть на більш здорові напої. Інші зростаючі за споживанням сектори включають в себе спортивні та енергетичні напої, а також готові до вживання чаї. Що стосується банок, технологічний прогрес у бар'єрних рішеннях і гарячому наповненні дозволяє використовувати ПЕТ для більш чутливих продуктів, таких як соки, джеми та інші консерви. Найактуальніші сфери застосування ПЕТ-тари наведені на Рисунку 1.11 [6].

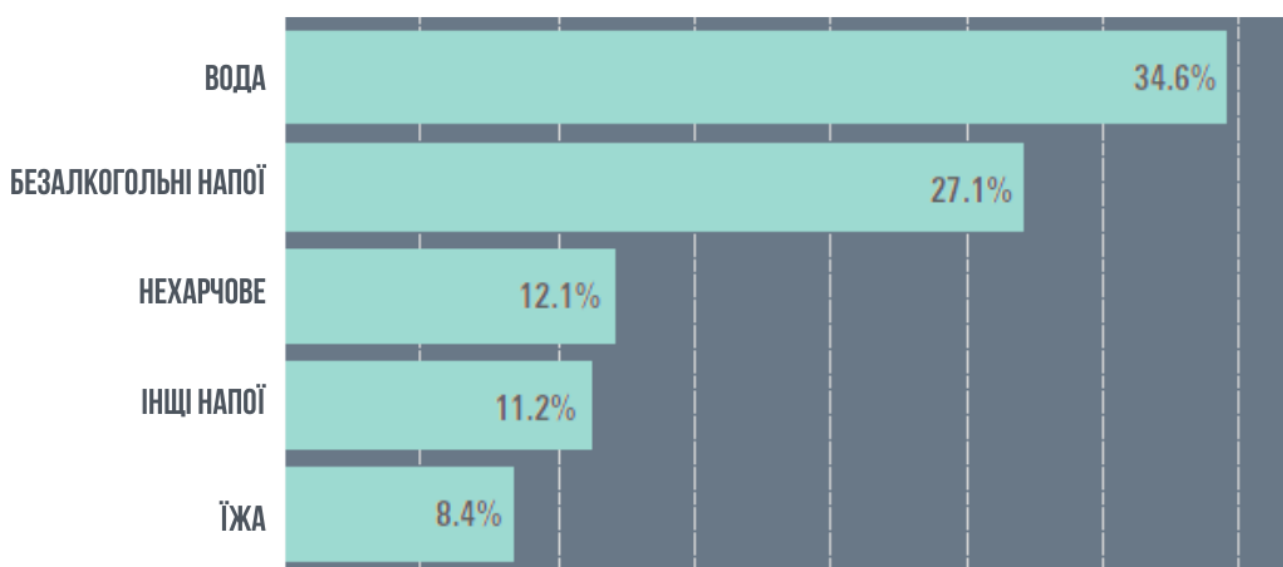


Рисунок 1.11 – Глобальне споживання ПЕТ-упаковки за секторами кінцевого використання у відсотках на 2019 рік

Останніми роками виробництво та споживання ПЕТ в країні збільшуються через зростання попиту на пакувальні матеріали та пляшки. Проте, порівняно зі світовими тенденціями, виробництво та споживання ПЕТ в Україні є відносно низькими. Виробництво ПЕТ в країні становить лише невелику частину світового виробництва, і його споживання також нижче, ніж у багатьох інших країнах. Це можна пояснити кількома факторами, зокрема економічною ситуацією в країні та обмеженою доступністю сировини. Основними споживачами ПЕТ в Україні є підприємства з виробництва напоїв та упаковки.

На сьогодні в Україні у пляшки із ПЕТФ різної форми й місткості пакують

95 % мінеральної води, 80 % безалкогольних напоїв, 80 % олії, 40 % пива, 30 % соків [5]. Ці данні наведені на Рисунку 1.12

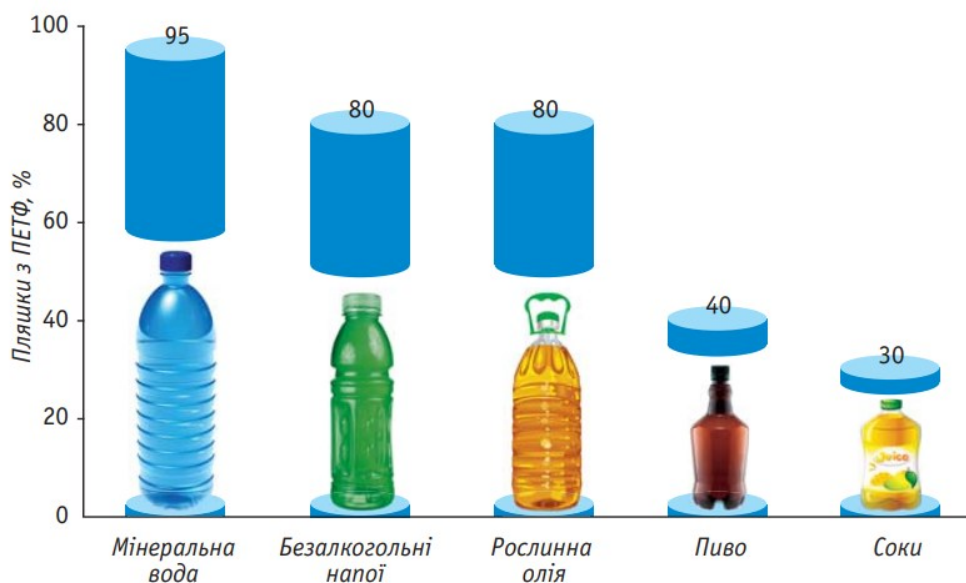


Рисунок 1.12 – Частка пакування напоїв та рідкої продукції в пляшки з ПЕТФ, у відсотках до всієї упаковки

В Україні щорічно утворюється приблизно 110-120 тис. т використаної упаковки з ПЕТФ (пляшки, банки, термоформована упаковка). На виробництво та використання ПЕТ впливає кілька факторів, зокрема технологічні інновації, екологічні та економічні фактори. Технологічні інновації зіграли значну роль у зростанні виробництва та використання ПЕТ. Нові технології виробництва дозволили виробляти ПЕТ більш ефективно та економічно, а також зменшити його вплив на навколишнє середовище. Проблеми навколишнього середовища також вплинули на виробництво та використання ПЕТ. Зростаюче усвідомлення впливу пластикових відходів на навколишнє середовище призвело до розробки екологічно чистих ПЕТ-продуктів, таких як біологічно-розкладні ПЕТ-пляшки. Уряди та організації також запровадили правила та політику щодо зменшення пластикових відходів і сприяння використанню екологічно чистих матеріалів. Нарешті, економічні фактори, такі як попит, пропозиція та ціноутворення, також впливають на виробництво та використання ПЕТ.

1.4 Екологічні наслідки захоронення ПЕТФ на санітарних полігонах та сміттєзвалищах

Щороку один українець викидає в середньому 250-300 кг сміття. Майже все воно потрапляє на полігони або незаконні сміттєзвалища без попереднього сортування. Лише 3% української вторсировини переробляють. Для прикладу, у Євросоюзі нове життя отримує майже половина сміття, а у Швеції 99 % ТПВ йде на вторсировину [7].

Існують такі два основні шляхи поводження з відходами полімерів як утилізація і видалення. Утилізація характеризується використанням відходів як вторинних матеріальних та енергетичних ресурсів. Натомість інші методи, що не передбачають повторне використання відходів, називаються видаленням [8].

В Україні на законодавчому рівні використання полігонів, а також захоронення відходів регулюється Законом України «Про управління відходами», Державними будівельними нормами України (ДБН В.2.4-2-2005), Наказом «Про затвердження правил експлуатації полігонів побутових відходів» та ін.

Захоронення пластику проводиться на спеціально відведених полігонах для твердих побутових відходів. На сьогоднішній день, нараховують близько 4,5 тис. офіційних та 11 тис. неофіційних полігонів, які зберігають близько 76 млн м³ сміття.

Такий спосіб утилізації полімерів є нераціональним, оскільки супроводжується тривалим забрудненням природного середовища. При цьому території повністю виводяться з господарського використання протягом багатьох років. На сьогодні в основному саме такий спосіб застосовується як єдина альтернатива іншим методам утилізації твердих полімерних відходів [9].

Але при цьому ми маємо жахливий стан сміттєзвалищ – з 5,5 тис. сміттєзвалищ 1339 не відповідають нормам екологічної безпеки, а це 24,4%, і лише на 104 полігонах дотримано вимог державних будівельних норм [10].

Не зважаючи на умови, при яких відбувається захоронення відходів, при високих температурах дуже часто спостерігається самозаймання сміття, і як

наслідок, у повітря виділяються шкідливі продукти горіння (чадний газ, оксиди азоту, діоксини тощо) [9].

При захороненні відходи під впливом фізико-хімічних факторів та зовнішніх сил змінюються. Внаслідок чого утворюються токсичні і небезпечні речовини, які становлять небезпечне середовище для життєдіяльності людини [11].

Захоронення поліетилентерефталату разом з загальною масою твердих побутових відходів на санітарних полігонах та сміттєзвалищах має ряд серйозних екологічних наслідків таких як:

Утворення токсичних газів. Під час розкладання ПЕТФ можуть утворюватися токсичні гази, серед яких вуглекислий газ та метан. Ці гази можуть потрапляти в атмосферу і сприяти глобальному потеплінню та забрудненню повітря.

У спекотний період часу відбувається інтенсивне випаровування небезпечних речовин, таких як: ртуть, миш'як і інші летучі важкі метали, газоподібні сполуки хімічних реакцій в тілі звалищ, також виникає проблема парникових газів при розкладанні пластику на полігонах чи сміттєзвалищах, таким чином впливаючи на негативні зміни кліматичних умов [11].

Забруднення ґрунту та води. ПЕТ може мігрувати у ґрунт і водні джерела з полігонів і сміттєзвалищ. Це може призвести до забруднення ґрунту та водних екосистем, що може мати шкідливий вплив на рослини, тварин та людей.

При захороненні на полігонах полімери не розкладаються і завдають величезної шкоди ґрунтам, які насичуються токсичними елементами, які потім просочуються у підземні, ґрунтові води, змінюючи її склад, і потім така вода може стати непридатною для споживання. Аналізуючи стан забруднення підземних і ґрунтових вод на місцях полігонів та сміттєзвалищах можна сказати, що вміст забруднюючих речовин перевищує ГДК. А міграція елементів триває довгий час, навіть після закриття полігонів [11].

Ще однією небезпекою для життєдіяльності живих організмів на полігонах є розвиток патогенних мікроорганізмів, які є збудниками туберкульозу, різних

гепатитів, дифтерії, викликають алергії тощо [12].

Руйнування ландшафту. Сміттєзвалища, де захороняються великі обсяги ПЕТФ, з часом призводять до руйнування ландшафту та змінам вирівнювання поверхні землі. Відновлення зруйнованого ландшафту після закриття сміттєзвалища можливе, але цей процес може займати багато років і вимагати спеціалізованого планування та догляду.

Проблеми для тварин. Пластикові відходи, включаючи ПЕТФ, можуть бути небезпечними для тварин, які приймають їх за їжу, або заплутуються в тонких і цупких пластикових волокнах і без сторонньої допомоги вже не можуть вибратися, що в свою чергу, призводить до пошкоджень тварини або ж до смерті.

Довгострокове розкладання. У той час як деякі пластикові відходи переробляються, більшість з них потрапляє на смітник, де для розпаду і розкладання такого матеріалу можуть знадобитися роки.

Видалення сміття на полігони стоїть останнім в ієрархії способів поводження з відходами. Внаслідок відсутності сучасних технологій переробки відбувається все більше накопичення їх на ділянках полігонів.

Врахування цих екологічних наслідків вкотре підкреслює важливість вторинної переробки та впровадження більш ефективних способів управління пластиковими відходами.

1.5 Екологічні наслідки спалювання ПЕТФ в умовах сміттєспалювальних заводів

Ще одним з методів видалення ТПВ є їх спалювання. Сміттєспалювальні заводи є важливим елементом системи управління відходами в Україні і спрямовані на зменшення обсягів сміття та вироблення енергії.

Внаслідок спалювання пластикових відходів знижується їх обсяг та об'єм, утворюється енергетичні ресурси, вони можуть використовуватися для отримання електричної енергії та централізованого опалення. Для безпечного спалювання необхідно дотримуватися основних умов – температура, при якій відбувається спалювання та тривалість; присутність повітря для того, щоб

повністю відбулося спалювання тощо [13].

В Україні раніше працювали п'ять сміттєспалювальних заводів. Їх розташування наведено на Рисунку 1.13.

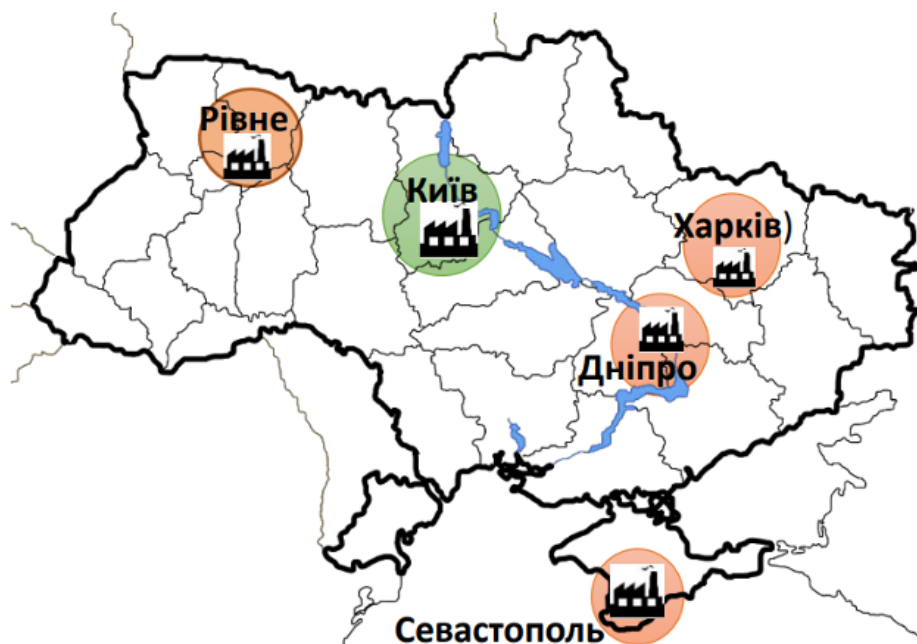


Рисунок 1.13 – Розташування сміттєспалювальних заводів на території України

Проте сьогодні з них працює лише завод «Енергія», що у Києві, який зображений на Рисунку 1.14. Він утилізує 500-600 т відходів на добу, або 250 тис. т на рік. Це близько 25% побутових відходів м. Києва [14].



Рисунок 1.14 – Сміттєспалювальний завод "Енергія" в м. Києві

Спалювання поліетиленутерефталату (ПЕТФ) або будь-якого пластику в сміттєспалювальних заводах може мати ряд серйозних екологічних наслідків:

Викиди парникових газів. Під час спалювання ПЕТ та інших пластикових відходів утворюються викиди парникових газів, включаючи діоксид вуглецю (CO_2) і оксиди азоту (NO_x), які сприяють глобальному потеплінню та забрудненню атмосфери.

Токсичні викиди. При спалюванні ПЕТ можуть утворюватися токсичні сполуки, такі як діоксини та фурани, які потрапляють в атмосферу і можуть мати шкідливий вплив на здоров'я людей та довкілля.

Продукти, які утворюються під час згоряння полімерних матеріалів розподіляють за класами небезпеки, як зазначено у таблиці 1.1 [15].

Таблиця 1.1 – Розподіл небезпечних продуктів згоряння полімерних матеріалів за класами небезпеки

Клас полімерних матеріалів	Продукти 1 класу небезпеки	Продукти 2 класу небезпеки	Продукти 3 класу небезпеки	Продукти 4 класу небезпеки
Поліуретани	HCN	C_6H_6 , HCHO	NO_2	CO , CO_2 NH_3 CH_3 CO CH_3
Поліолефіни	-	HCHO	-	CO , CO_2 CH_3 CO CH_3
Полівінілхлориди	C_2H_3 Cl	HCl, C_6H_6 , C_2H_2 Cl_2O	HCl	CO , CO_2
Полістирол	-	CHON	C_6H_3 CH_2	CO , CO_2
Поліефіри	HCN	C_6H_6 , HCl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH=CH}_2$ NO_x	CO , CO_2 NH_3
Полікарбнати	HCN	C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	NO_x	CO , CO_2

Потрапляючи в організм людини, ці речовини можуть викликати порушення роботи серцево-судинної системи, посилюють респіраторні захворювання, можуть провокувати отруєння тощо.

Найбільш небезпечною токсичними речовинами є діоксини, що мають

здатність накопичуватися в організмі тривалий час, а то і постійно, порушуючи роботу нервової, імунної, гормональної систем, і можуть стати причиною появи ракових захворювань. Також не менш, небезпечною токсичною речовиною є і монооксид вуглецю. Він подразнює нервову систему, спричиняє появу втоми, головного болю та нудоти [15].

При спалюванні полімерів, необхідно бути дуже обережним і враховувати особливості різних полімерів при їх горінні. Всі особливості представлені у таблиці 1.2 [15].

Таблиця 1.2 – Характерні ознаки при спалюванні певних видів полімерів

Вид полімеру	Особливості горіння	Запах при горінні
Поліетилентерефталат	Горить жовтим полум'ям, слабо коптить	Солодкуватий
Поліетилен, Поліпропілен	Горить блакитним полум'ям з жовтою верхівкою, мало диму, краплі розплаву	Палаючого парафіну
Полікарбонат	Горить жовтим світлом, слабо коптить, при винесенні з полум'я повільно загасає	Слабкий запах фенолу
Полівінілацетат	Горить жовтим з іскрами полум'ям, коптить	Оцту
Полістирол	Горить оранжево-жовтим полум'ям, сильно коптить	Квітковий
Полівінілхлорид	Горить зеленим з блакитною верхівкою полум'ям, при винесенні з полум'я загасає	Різкий

При спалюванні полімерів в атмосферне повітря потрапляють залишки пилу, у складі якого можуть бути токсичні метали (свинець, мідь, ртуть, кадмій, мишяк тощо). Внаслідок чого в організмі людини підвищується тиск, виникають проблеми із серцем. При накопиченні металу свинцю пошкоджуються нирки та

головний мозок [15].

Забруднення повітря. Спалювання пластику може призвести до забруднення повітря дрібними частинками речовин, які можуть бути виділені під час процесу спалювання пластику. Ці частки можуть бути різного розміру і можуть включати у себе суспензії або аерозолі, які містять токсичні або шкідливі речовини. Це важливо з точки зору якості повітря, оскільки дрібні частинки та аерозолі, що викидаються під час спалювання пластику, можуть стати аерозольними забруднювачами повітря і мати потенційно негативний вплив на довкілля та здоров'я людей.

Тому важливо контролювати і мінімізувати виділення цих частинок під час сміттєспалювання і використовувати відповідні технології та фільтри для очищення викидів і збереження якості повітря та охорони навколишнього середовища.

Утворення золи і шлаку. Спалювання ПЕТ та інших пластикових відходів залишає за собою золу і шлак, які можуть містити токсичні речовини і потребують безпечної утилізації. Цій залишок, що утворюється після спалювання, найчастіше вивозять для захоронення на полігони або ж використовують для будівництва доріг.

Енерговитрати. Спалювання ПЕТ не є найбільш ефективним способом використання ресурсів, оскільки воно вимагає великої кількості енергії та ресурсів для забезпечення процесу спалювання, а також очистки вихідних газів після.

У зв'язку з цим спалювання ПЕТ та інших пластикових відходів не є екологічно сталим рішенням і не вважається оптимальним способом управління пластиковими відходами. Замість цього більш ефективними методами можуть бути вторинна переробка, вторинне використання та зменшення використання одноразового пластику для зменшення негативного впливу на довкілля.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІТОТОКСИЧНИХ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОГО ПЕТФ

2.1 Фізико-хімічні та механічні властивості ПЕТФ

Поліетилентерефталат – це діелектрик, який є міцним і стійким до зносу. Його не можна розчиняти в органічному розчиннику чи воді. Поліетилентерефталат можна використовувати для створення ємностей для рідин, наприклад, для пиття напоїв або побутової хімії. Входить до складу деяких хімічних волокон для виробництва одягу або технічних пристосувань. Він також використовується в багатьох інших областях, як було згадано у першому розділі [16].

Пластмаса або пластична маса – це штучно створені матеріали на основі синтетичних або природних полімерів. За ДСТУ 2406-94: пластик – матеріал, основою якого є полімер, що перебуває під час формування виробу у в'язко-рідкому чи високо-еластичному стані, а під час експлуатації — в склоподібному чи кристалічному стані. Пластик формують при підвищеній температурі, у той час коли він має високу пластичність. Сировиною для отримання полімерів є нафта, природний газ, кам'яне вугілля [17].

Поліетилентерефталат отримують в результаті реакції полімеризації терефталевої кислоти і етиленгліколю, що наведена на Рисунку 2.1.

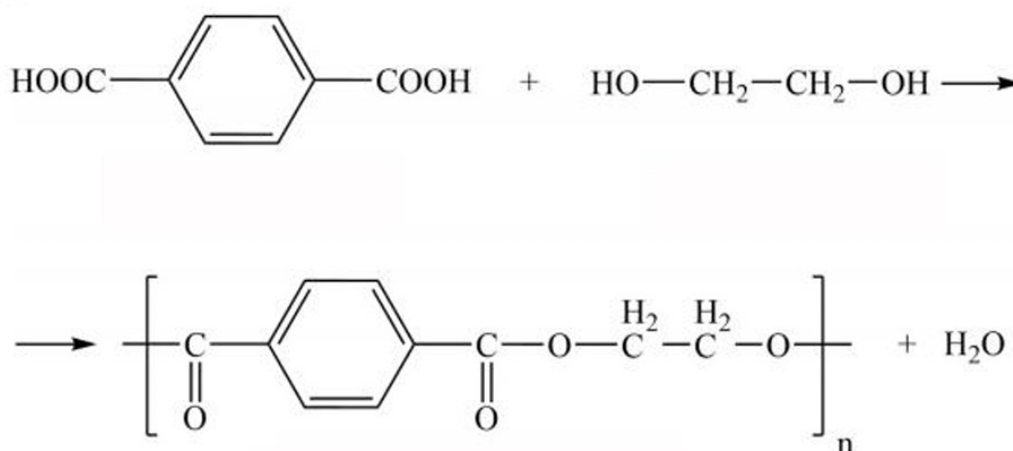


Рисунок 2.1 – Реакція отримання поліетилентерефталату

Наявність кисню в структурі речовини надає матеріалу здатність витримувати низькі температури, а бензолне кільце – високі. Цей полімер не розчиняється у воді та у розчинах слабких кислот, майже не пропускає газ. Матеріал нешкідливий, лише у випадку використання його для короткочасного зберігання без нагрівання, та без впливу прямих сонячних променів. Найпоширеніше застосування ПЕТФ як сировина для виробництва пластикової тари [17].

У твердому стані ПЕТФ може бути аморфним і частково кристалічним. А його температура плавлення є досить високою і досягає 255–260 °С з відносно невисокою в'язкістю розплаву. Його питома вага становить 1,36 г/см³, модуль пружності – 2500 МПа. Крім того, він має гарну термостійкість у межах від –40 до +200 °С

2.2 Дослідження фітотоксичних властивостей вторинного ПЕТФ методами біоіндикації

Біоіндикація (або ростовий тест) – це оперативний моніторинг навколишнього середовища на основі спостережень за станом і поведінкою біологічних об'єктів (рослин, тварин та ін.). Цей метод дедалі поширюється, оскільки рослини - індикатори мають такі переваги:

- підсумовують біологічно важливі дані щодо навколишнього середовища;
- здатні реагувати на короткочасні й залпові викиди токсикантів;
- реагують на швидкість змін, що відбуваються в довкіллі;
- вказують на місця накопичення забруднювачів та шляхи їх міграції;
- дають змогу розробляти оцінки шкідливого впливу токсикантів на людину й живу природу на ранніх стадіях та нормувати допустиме навантаження на екосистеми.

Біоіндикація використовується в екологічних дослідженнях, як метод виявлення антропогенного навантаження на біоценоз. Метод біоіндикаторів заснований на дослідженні впливу екологічних факторів, що змінюються, на

різні характеристики біологічних об'єктів і систем. Наприклад, при оцінці екологічного стану поверхневих вод у якості біоіндикаторів використовують спостереження за поведженням дафній, молюсків, деяких риб [18].

Для визначення фітотоксичних властивостей вторинного ПЕТФ було проведено дослідження методом біоіндикації.

Спочатку в чашку Петрі було поміщено аркуш фільтрувального паперу, на який насипано 1 грам подрібненого вторинного пластику з ПЕТ-пляшок (рис 2.2) і рівномірно розподілено по ємності.

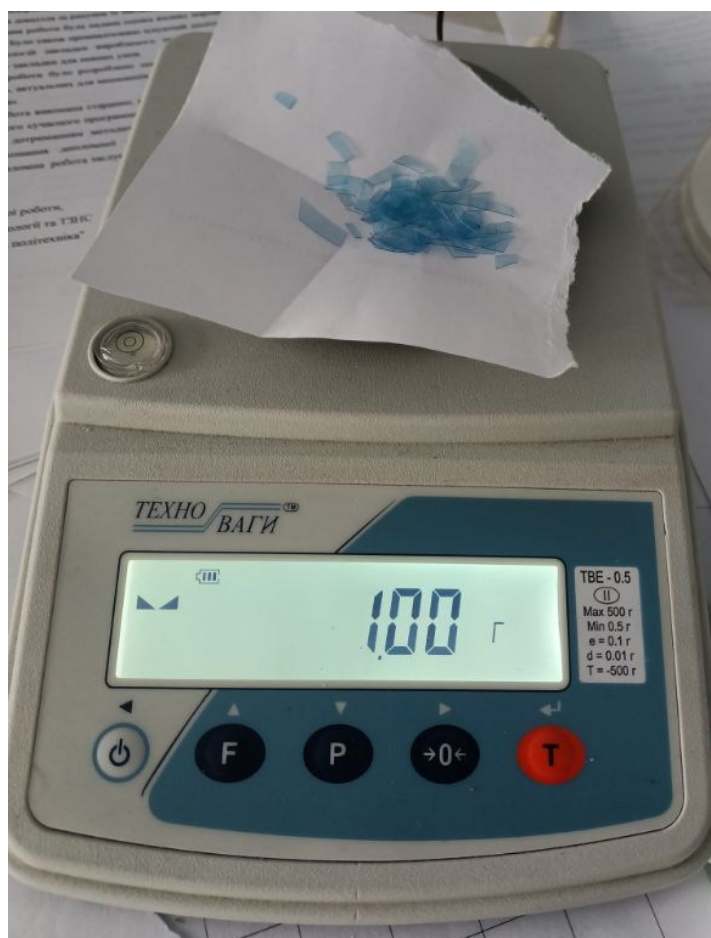


Рисунок 2.2 – Зваження 1 г подрібненого вторинного пластику з ПЕТ-пляшки блакитного кольору

Потім в ємності було додано 7 мл дистильованої води кімнатної температури або кип'ятку 100°C для визначення фітотоксичного ефекту за різних температур. Наступним кроком в кожну з чаш було висаджено по 15 насінин редису *Raphanus sativus L.*, сорту Сора. В тих чашах куди, заливався кип'яток,

перед висадженням насінин індикаторної рослини чекали 10 хвилин, щоб вода охолола до кімнатної температури.

Для дослідження було обрано вторинний пластик з ПЕТ-пляшок 5 кольорів: зелений, білий, коричневий, блакитний і прозорий. Дослідження на кожен колір проводився у трьох повторностях при 2 різних температурах. А також використали по 3 чаші з контролем у вигляді дистильованої води кімнатної температури. Усього в експерименті досліджувалося 36 чашки Петрі, які можна побачити на рисунку 2.3.

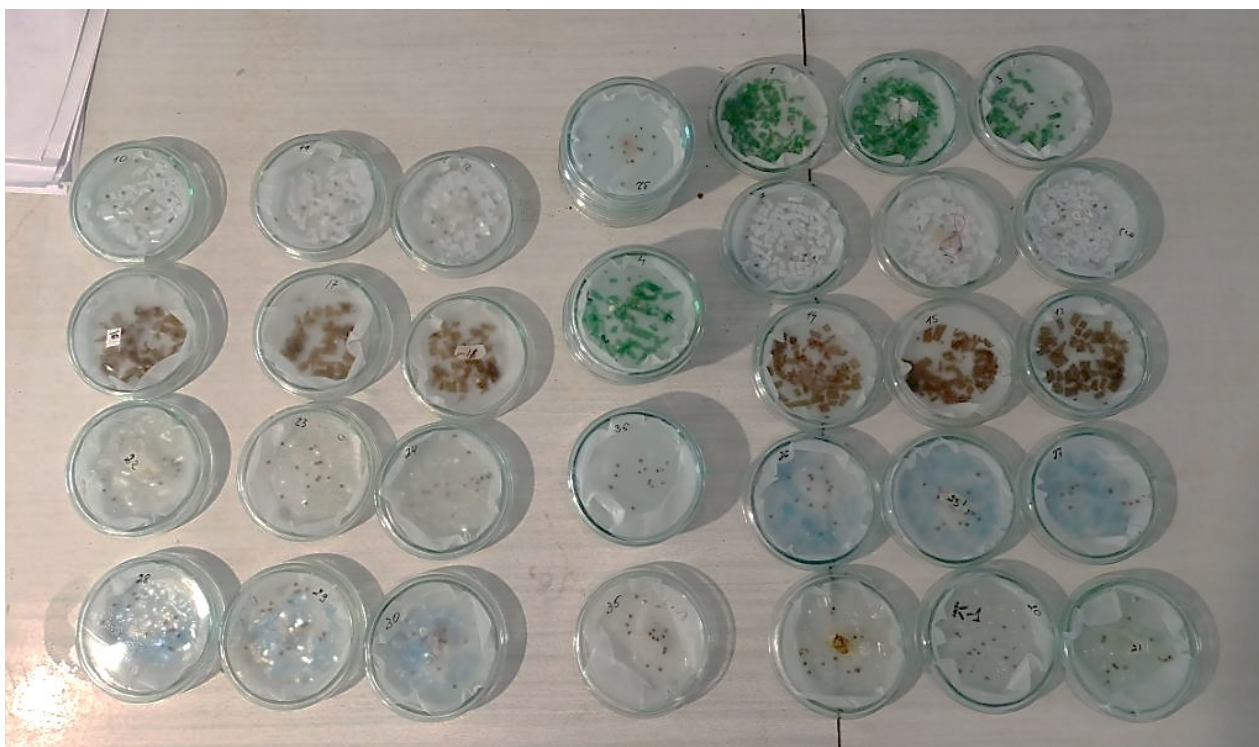


Рисунок 2.3 – Дослідження фітотоксичних властивостей вторинного ПЕТФ методами біоіндикації

Усі зразки зберігалися в термостаті при температурі 25°C. Через кожні 24 години проводилися провітрювання чашок шляхом відкривання на декілька хвилин. А також фіксувалися темпи проростання насінин індикаторної рослини. На рисунках 2.4 та 2.5 зображено проростання редису в одній із чашок Петрі на 4 день дослідження і лабораторну роботу відповідно.



Рисунок 2.4 – Проростання насіння редису на 4 день дослідження



Рисунок 2.5 – Лабораторні дослідження методом біоіндикації

Дослідження тривало 5 днів. Після закінчення експерименту рослини було обережно вийнято з чашок Петрі та виміряно довжину кореневої системи паростків (рис 2.6).

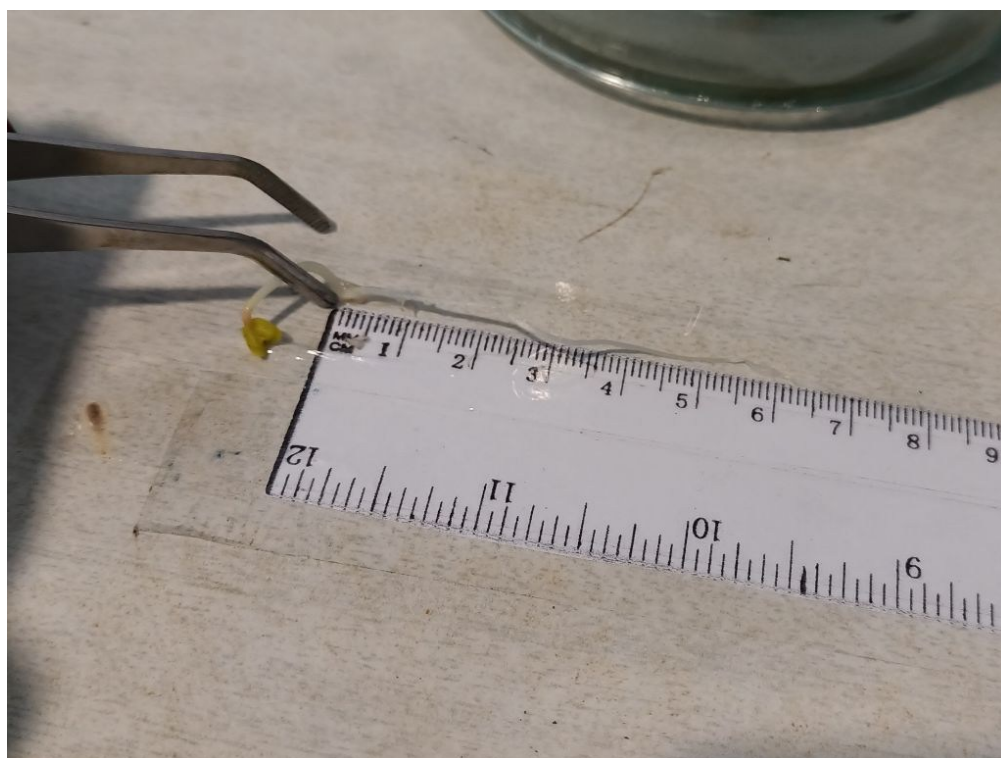


Рисунок 2.6 – Вимірювання довжини кореневої системи редису

Після чого було зважено вологу масу проростків з кожної чашки Петрі (рис 2.7) і занесено данні в таблицю для подальшої обробки цих даних. Потім рослини було поміщено у паперові пакети і висушено протягом декількох днів, після чого знову зважено, щоб дізнатися суху масу паростків (рис 2.8).



Рисунок 2.7 – Зважування вологій маси паростків



Рисунок 2.8 – Зважування сухої маси паростків

Після проведення вимірювань для кожного з досліджуваних варіантів було обчислено середню довжину кореневої частин $\bar{x} \pm m$, де m – помилка середнього арифметичного, яка визначалася за формулою:

$$m = \sqrt{\frac{\sigma^2}{N}} \quad (2.1)$$

де N – кількість результатів; σ^2 – дисперсія, яка визначається за виразом:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N} \quad (2.2)$$

Достовірність різниці середніх арифметичних t розраховувалася за критерієм Стьюдента-Фішера:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}, \quad (2.3)$$

де \bar{x}_1 – середнє арифметичне значення показника в контрольному досліді;
 \bar{x}_2 – середнє арифметичне значення показника у досліджуваному варіанті;
 m_1 – помилка середнього арифметичного в контрольному досліді; m_2 – те ж у досліджуваному варіанті [19].

Результати обчислень довжини коренів було внесено до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Середні арифметичні довжини коренів, їх помилки та дисперсія для кожного варіанта.

Температура	Показник	disp	Середнє, см $\bar{x} \pm m$	t - критерій
Кімнатна температура, 23 °С	Контроль	17,63	5,10 ± 0,81	-
	Зелений	7,93	4,52 ± 0,5	0,62
	Білий	9,80	3,87 ± 0,64	1,20
	Коричневий	14,76	5,19 ± 0,8	-0,07
	Прозорий	10,11	5,51 ± 0,55	-0,42
	Блакитний	11,99	4,92 ± 0,63	0,18
100 °С	Контроль	8,97	4,93 ± 0,52	-
	Зелений	9,69	3,48 ± 0,75	1,59
	Білий	3,00	2,82 ± 0,34	3,40
	Коричневий	14,68	5,40 ± 0,8	-0,49
	Прозорий	14,71	5,29 ± 0,77	-0,39
	Блакитний	7,13	4,33 ± 0,5	0,84

Далі вираховуємо фітотоксичний ефект. Він визначається у відсотках за будь-яким біологічним параметром: за масою рослини, довжиною кореневої або стеблової системи, кількістю ушкоджених рослин або кількістю сходів тощо. Розраховується фітотоксичний ефект за формулою:

$$FE = \frac{M_0 - M_x}{M_0} \cdot 100, \% \quad (2.4)$$

де M_0 – значення біопараметра (маса рослин, висота паростків, довжина корінців та ін.) у посуді з контрольним субстратом; M_x – значення аналогічного біопараметра у посуді з досліджуваним субстратом [19].

В даному випадку розраховувати фітотоксичний ефект будемо за 4 параметрами: проростанням на 2 добу, довжиною коренів, вологою та сухою масою. А після рахуємо середній фітотоксичний ефект за 4 показниками і вносимо результати обчислень в таблицю 2.2.

Таблиця 2.2 – Фітотоксичний ефект від ПЕТФ на індикаторну рослину

Температура	Показник	Значення, %				
		ФЕ ₁ (за проростанням на 2 добу)	ФЕ ₂ (за довжиною коренів)	ФЕ ₃ (за вологою масою)	ФЕ ₄ (за сухою масою)	ФЕ _{ср}
23 °С	Зелений	-63,16	11,52	-153,91	-35,99	-60,4
	Білий	-15,79	24,16	-1,06	-14,64	-1,8
	Коричневий	-31,58	-1,63	-11,01	-21,60	-16,5
	Прозорий	-47,37	-7,94	-56,83	-70,25	-45,6
	Блакитний	-26,32	3,60	10,34	-58,67	-17,8
100 °С	Зелений	55,17	29,53	64,30	59,34	52,1
	Білий	17,24	42,85	29,13	28,97	29,6
	Коричневий.	34,48	-9,55	24,09	19,42	17,1
	Прозорий	13,79	-7,27	33,09	24,64	16,1
	Блакитний	3,45	12,21	23,30	5,38	11,1

Таким чином, ми спостерігаємо, що за кімнатної температури в 23°С пригнічення росту рослин не відбувається, за винятком зразків з блакитним пластиком, де ФЕ за довжиною коренів складає 3,6%, а ФЕ за вологою масою – 10,3%. Натомість в дослідженнях зразках, де використовувався кип'яток (100°С) спостерігається значне пригнічення росту індикаторної рослини за усіма кольорами вторинного ПЕТФ.

На рисунку 2.9 наведені результати проведеного експерименту у графічній формі. Як видно з діаграми, найбільшим фітотоксичним ефектом за температури 100°C володіє зелений ПЕТФ, найменшим – блакитний. Це може бути поясненим, на нашу думку, присутністю певних кольорових пігментів, що додають у поліетилентерефталат.

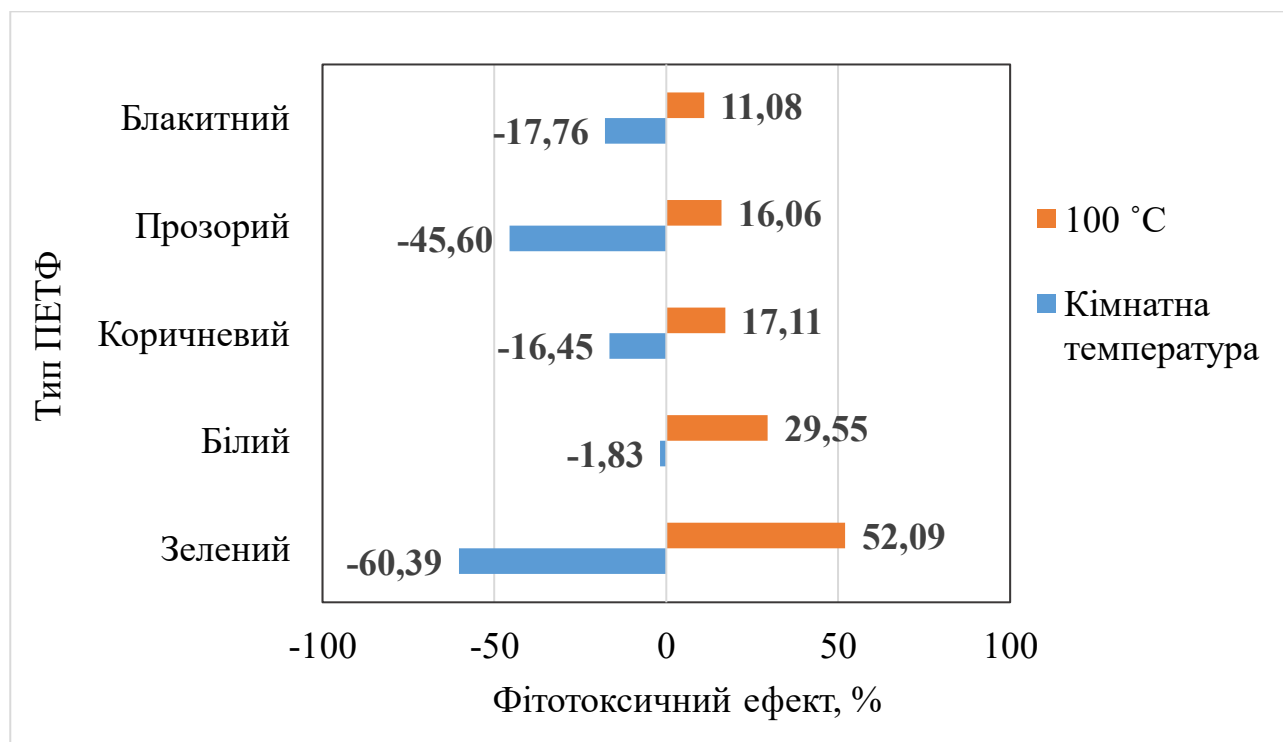


Рисунок 2.9 – Фітотоксичний ефект від ПЕТФ

З результатів даного дослідження можна зробити висновок, що використання ПЕТФ за кімнатної температури не чинить негативного впливу на рослину-біоіндикатор, а отже, і на навколишнє середовище. Проте як нагрівання або наливання в ПЕТ-пляшки кип'ятку температурою 100 °C чинить негативний вплив на рослину і в рамках проведеного експерименту спричиняє фітотоксичний ефект до 50% пригнічення росту рослин.

2.3 Дослідження фізико-механічних властивостей вторинного ПЕТФ

На даному етапі роботи було проведено дослідження для визначення фізико-хімічних властивостей вторинного ПЕТФ. Метою даних експериментів було дізнатися, як зміниться міцність і якою буде усадка вторинного ПЕТФ після

термічної обробки, адже ці показники є важливими для подальшої переробки вторинного ПЕТФ.

Твердість за Шором – це один з методів втискання, що застосовується для вимірювання матеріалів на твердість. Як правило, за Шором вимірюється твердість пластмас, еластомерів, каучуків і продуктів їх вулканізації.

У 1920-х роках цей метод і сама шкала вимірювання були запропоновані Альбертом Ф. Шором. Він же створив і вимірювальний прилад, який отримав назву «дюрометр» (рис 2.10) [20].



Рисунок 2.10 – Дюрометр

Твердість за Шором, позначається у вигляді числа, до якого приписується літера, яка вказує на тип твердості за методом вимірювання або даними приладу (опір будь-якого матеріалу втисканню наконечника певної форми під дією сили тиску пружини). Чим більше число опору, тим вища твердість. Наприклад, «твердість за Шором 30А», «твердість за Шором 80D» або «твердість по дюрометру 30А», «твердість по дюрометру 80D». Але найчастіше в термінології використовується перший з цих варіантів позначення - «твердість за Шором»[20].

Вимірювання твердості полімерних матеріалів, здійснюється методом визначення їх твердості за Шором А і Шором D. Шкала типу «А» призначається

для більш м'яких матеріалів (еластомерів типу силікону або гуми - твердість від 10 до 97 Шор А), в той час як «D» використовується для позначення більш твердих пластиків (від 40 до 85 Шор D). Співвідношення шкали типу «А» до шкали типу «D» наведено на рис 2.11. Такий метод вимірювання зручний зважаючи на простоту конструкції вимірювального приладу і можливості оперативно провести вимірювання. Він дозволяє здійснювати виміри, на готових виробках, великогабаритних деталях, а також криволінійних поверхнях, що мають досить великі радіуси. Через це, цей метод дуже поширений у виробничій практиці.

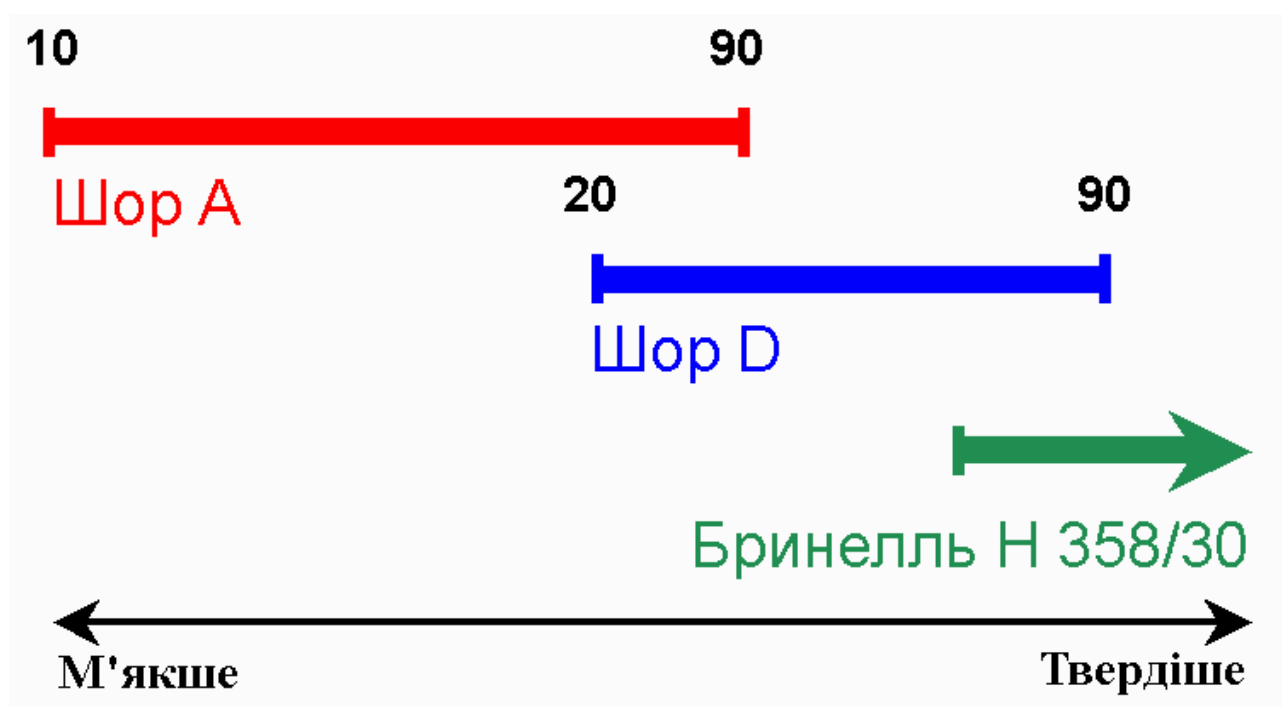


Рисунок 2.11 – Співвідношення шкали типу «А» до шкали типу «D»

Для отримання точних показників досліджуваний зразок повинен мати товщину не менше 6 мм. Для досягнення необхідної товщини зразок для випробувань може складатися з кількох тонких шарів, але результати випробувань, отримані з такими зразками, можуть різнитися з результатами випробувань цілісних зразків, так як поверхні таких шарів іноді не до кінця щільні один з одним.

Розміри зразків повинні дозволяти проводити випробування на відстані не менше 12 мм від будь-якого краю, якщо тільки заздалегідь не буде відомо, що при випробуваннях на меншій відстані від краю досягаються ідентичні

результати. Поверхня зразка в місці контакту з опорною поверхнею на площі радіусом не менше 6 мм від кінчика індентора повинна бути дуже рівною. На кривих, нерівних або шорстких поверхнях не можна отримати задовільних результатів вимірювання твердості за допомогою дюрометра.

Випробуваний зразок поміщають на рівну тверду горизонтальну поверхню. Дюрометр встановлюють у вертикальному положенні так, щоб кінчик індентора знаходився на відстані не менше 12 мм від будь-якого краю зразка. Якнайшвидше без поштовху до зразка притискають опорну поверхню дюрометра, тримаючи її паралельно поверхні випробуваного зразка. До опорної поверхні за допомогою спеціального пристрою або вантажу додають тиск, достатній для забезпечення надійного контакту зі зразком.

Знімають показання індикаторного пристрою через 15 с. Якщо необхідно зробити миттєвий вимір, то показання знімають протягом 1 після притискання опорної поверхні до зразка. В цьому випадку записують максимальне значення, яке покаже індикатор дюрометра.

Проводять п'ять вимірювань твердості в різних місцях поверхні зразка, але на відстані не менше ніж 6 мм від точки попереднього вимірювання, і визначають середнє значення. Рекомендується при отриманні за допомогою дюрометра типу А значень вище 90 випробування проводити з дюрометром типу D, а при отриманні за допомогою дюрометра типу D значень менше ніж 20 випробування проводити за допомогою дюрометра типу А [20].

Для дослідження було взято зразки з гладких ділянок ПЕТ-пляшок різних кольорів, однакового розміру – 8x8 см. За допомогою дюрометру типу D виміряно їх початкову міцність (рис 2.12). Для досягнення необхідної для точності виміру товщини зразка було складено декілька шарів вторинного ПЕТФ.

Після цього всі зразки помістили в лабораторну електропіч, розігріту до 200°C на 15 хв, 30 хв, 45 хв та 60 хв, щоб проаналізувати, як це вплине на міцність вторинного ПЕТФ (рис 2.13.). Після термічної обробки був проведений

повторний вимір міцності зразків вторинного ПЕТФ, що зображений на рис 2.14, а результати дослідження було внесено до таблиці 2.3.

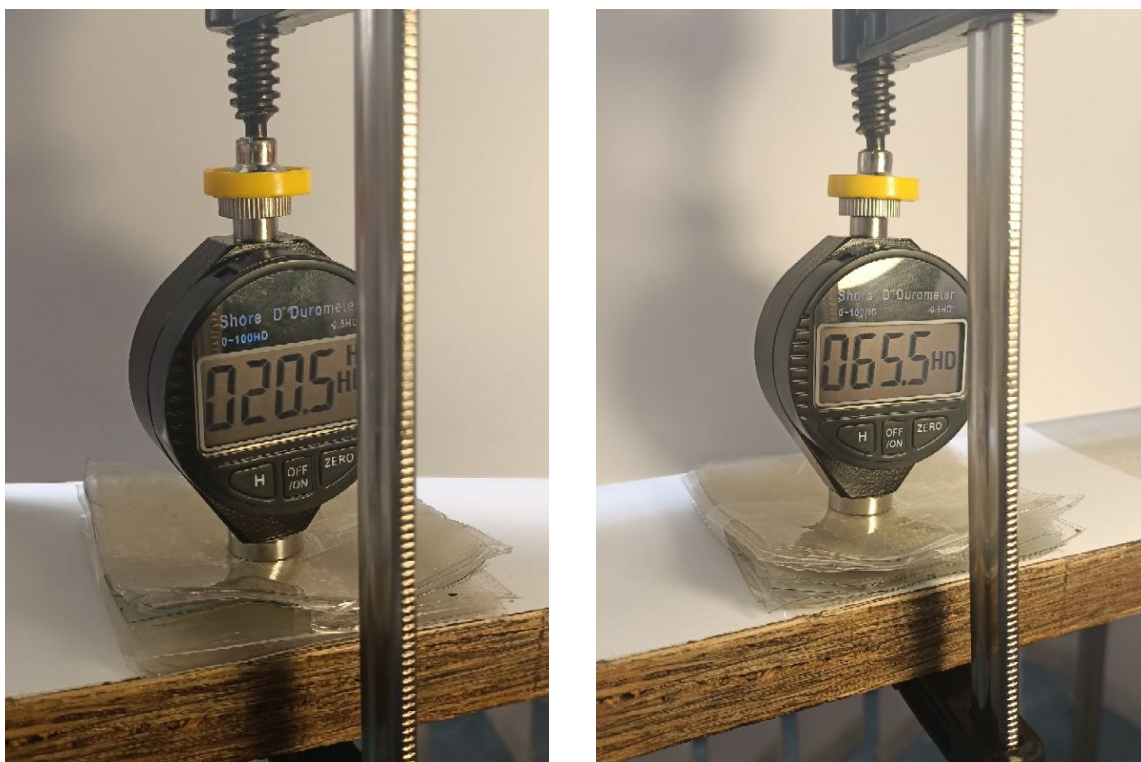


Рисунок 2.12 – Вимірювання міцності прозорого вторинного ПЕТФ дюрометром типу D



Рисунок 2.13 – Термічна обробка вторинного ПЕТФ в лабораторній електродіжці при температурі 200 °C



Рисунок 2.14 – Вимірювання дюрOMETром міцності вторинного ПЕТФ після 30 та 45 хвилин термічної обробки при 200°C

Таблиця 2.3 – Результати вимірювання твердості вторинного ПЕТФ до термічної обробки та після неї за шкалою Шора

Колір	Твердість за Шором				
	Контроль	15 хв	30 хв	45 хв	60 хв
Прозорий	54,75	69,5	59,72	56,5	69,5
Блакитний	30,76	51,1	54,4	55,16	50
Зелений	54,3	56	57	57,5	55
Коричневий	44,7	47,24	50,5	60	52,3

На рисунку 2.15 та 2.16 наведені результати проведеного експерименту у графічній формі. Таким чином ми бачимо, що термічна обробка підвищила міцність вторинного ПЕТФ в середньому на 22% з твердості за Шором 46D до твердості за Шором 57D. З результатів дослідження бачимо, що найбільш суттєвого підвищення міцності було досягнуто шляхом термообробки зразків протягом 45 хв при температурі 200°C.

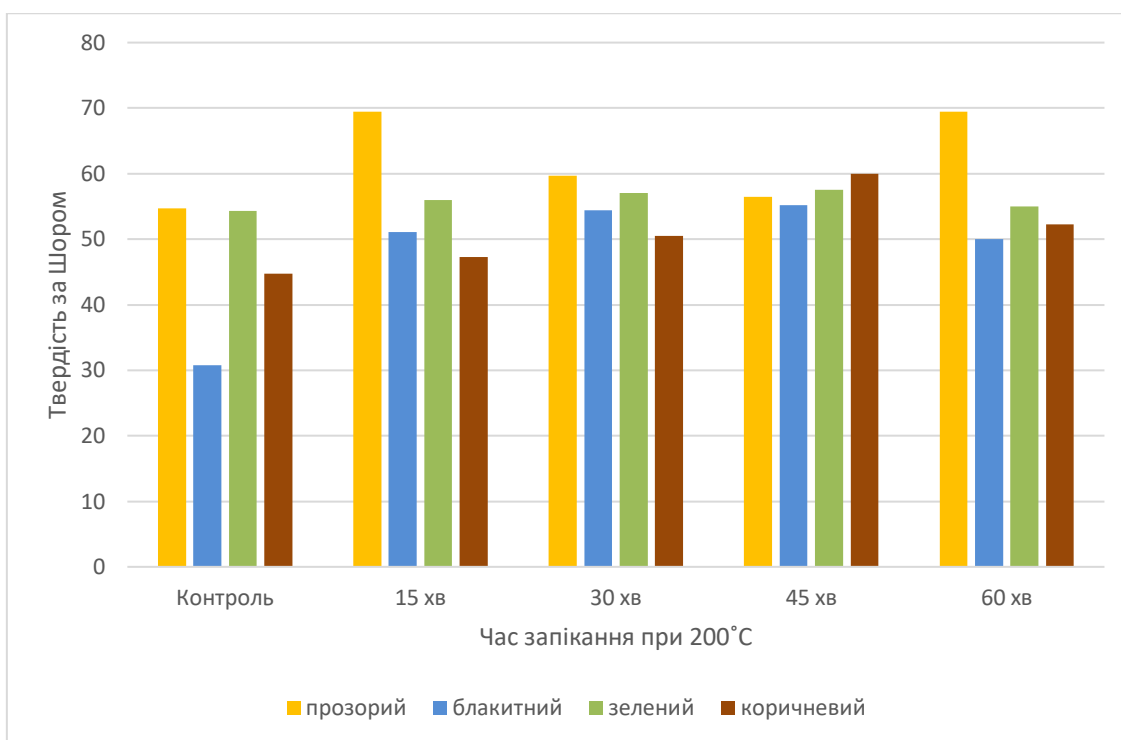


Рисунок 2.15 – Результати вимірювання твердості вторинного ПЕТФ до термічної обробки та після неї за шкалою Шора

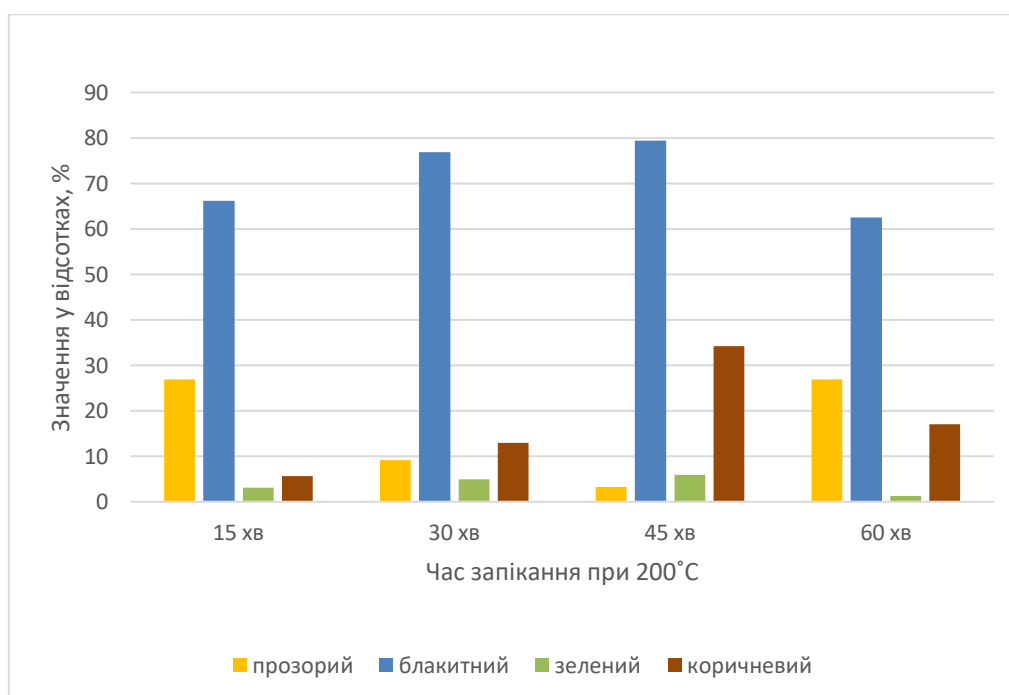


Рисунок 2.16 – Результати збільшення твердості вторинного ПЕТФ після термічної обробки у %

Результат усадки вторинного ПЕТФ наведено на рис 2.17. Отримані дані з дослідження наведені в таблиці 2.4.



Рисунок 2.17 – Вплив термообробки на вторинний ПЕТФ за різний час

Таблиця 2.4 – Результати дослідження вторинного ПЕТФ на усадку від термообробки в лабораторній електропечі при температурі 200°С

Колір	Значення S, см ²				
	Контроль	15 хв	30 хв	45 хв	60 хв
Прозорий	64	39,15	36,12	35,22	35,58
Блакитний		46,42	36,28	36,63	36,2
Зелений		45,62	40,3	38,8	37,5
Коричневий		33,05	29,63	27,2	27

На рисунку 2.18 наведені результати проведеного експерименту на усадку вторинного ПЕТФ у графічному вигляді. Як показано на рисунку 2.19, після 15 хв термообробки площа досліджуваних зразків зменшилася в середньому на 35,8%. Після 30 хв – на 44,5%. За 45 хв в електропечі усадка зразків вторинного ПЕТФ склала 46%, такий же відсоток усадки спостерігається і серед зразків, що запікалися в електропечі 60 хв. З чого можна зробити висновок, що максимальної усадки можна досягти за 30 хв термообробки при 200°С.

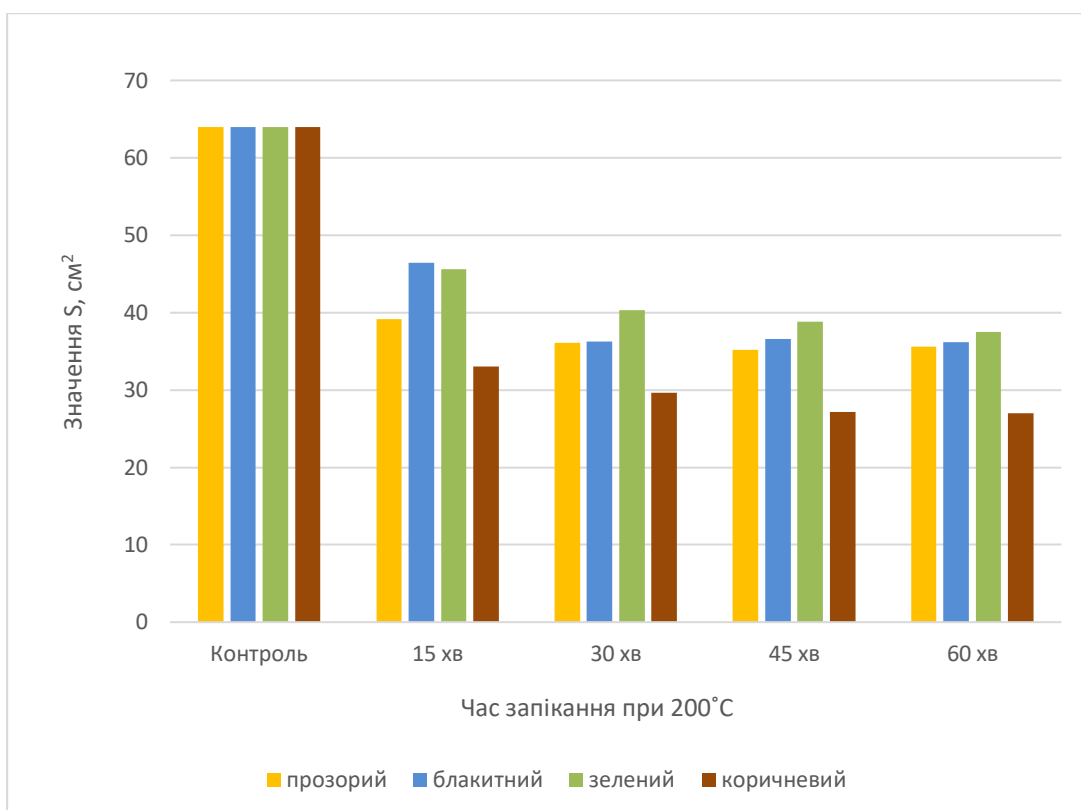


Рисунок 2.18 – Результати дослідження усадки вторинного ПЕТФ

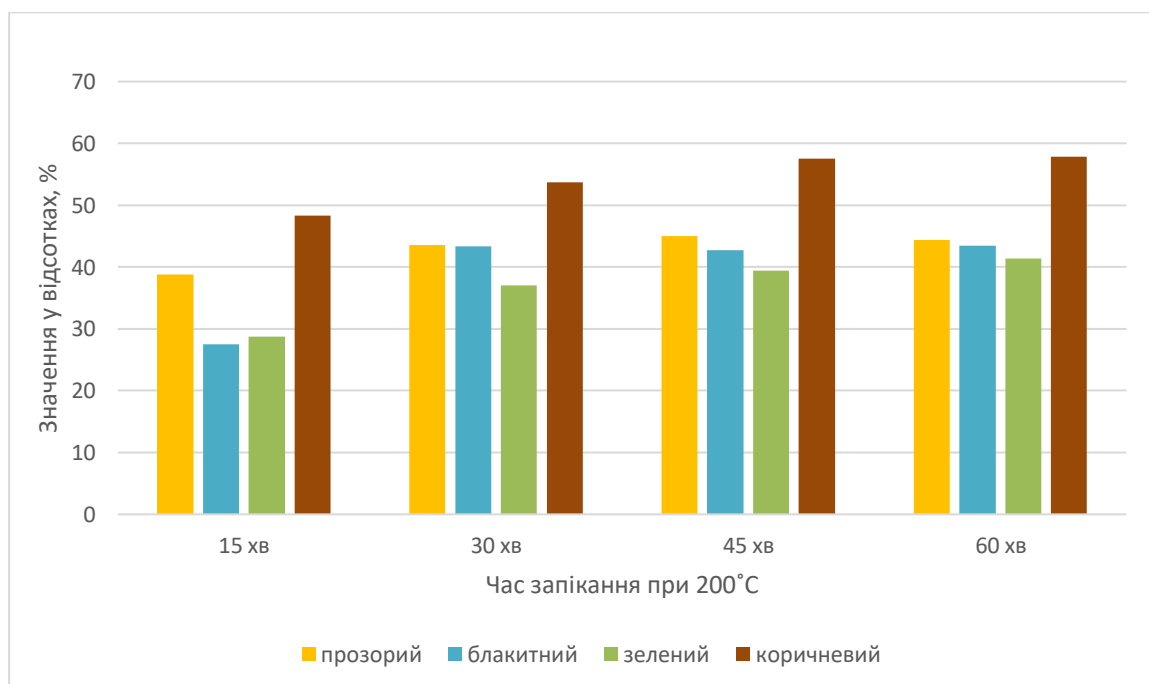


Рисунок 2.19 – Результати дослідження усадки вторинного ПЕТФ у %

Результати фізико-механічних властивостей властивостей вторинного ПЕТФ показали, що термічна обробка підвищує міцність вторинного ПЕТФ у середньому на 22% з твердості за Шором 46D до твердості за Шором 57D.

Найбільш суттєвого підвищення міцності можна досягти шляхом термообробки зразків протягом 45 хв при температурі 200°C.

Також було встановлено, що максимальної усадки у 45% можна досягти за 30 хв термообробки вторинного ПЕТФ при 200°C.

Отримані дані щодо впливу термічної обробки на міцність та усадку вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) є надзвичайно важливими і необхідними та можуть бути використані при плануванні подальшого процесу переробки вторинного ПЕТФ.

3 УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

3.1 Огляд технології виробництва первинного ПЕТФ

Процес виготовлення виробів з пластмас складається з таких етапів: підготовка полімерної композиції із заданими властивостями; переведення її в стан, у якому вона легко набуває необхідну форму; формування виробу; фіксування його форми; завершальні операції з метою надання товарного вигляду виробові [3].

Вихідним матеріалом для ПЕТ-пляшок є заготовки, схожі на колбочки, які називаються преформами. Вони бувають універсальними, укороченими або товстостінними (Рис 3.1). Кожен вид впливає на кінцевий вигляд пляшки, її форму та колір.



Рисунок 3.1 – Преформи різних розмірів і кольорів

Заготівлі під майбутню тару роблять ливарним способом із пластикового грануляту (рис 3.2). Оскільки ПЕТ-гранули активно поглинають водяні пари з повітря, перед литтям преформ їх добре просушують у спеціальних сушарках. Гігроскопічний матеріал легко вбирає вологу, що негативно впливає на якість виробів. Якщо гранулят висушений погано, то заготовки для пляшок виходять

каламутні або жовті, у них можуть утворитися порожнини та бульбашки. Згодом пляшка під тиском може бути деформована.



Рисунок 3.2 – Пластиковий гранулят

Гранулят розплавляють і додають до нього барвник. Так як видування ПЕТ-пляшки не передбачає фарбування, тому його фарбують ще на етапі заготовок. Кольоровий пластик – це не данина моди, а захист від ультрафіолету та своєрідне маркування напою. Так, у зелені чи коричневі пляшки наливають пиво, а жовті та червоні використовуються для лимонаду [21].

Незважаючи на гарні характеристики поліетилентерефталату, як пакувальної тари для рідин, його легкість і міцність, він також має ряд недоліків. ПЕТ пропускає ультрафіолетові промені, що шкодять якості напоїв. Крім цього, пластикові стінки запускають кисень і випускають вуглекислий газ, що неприпустимо для газування.

Тому для покращення властивостей ПЕТ-тари використовують не лише її фарбування, а ще й бар'єрні добавки. При цьому добавки, як і сам ПЕТ, не токсичні та не вступають у взаємодію з продуктом. Тому вони повсюдно дозволені до використання у харчовій промисловості.

У розплавленій гранулят перед литтям преформ додають спеціальну суміш з додаванням нейлону, а також ще одного полімеру – амосорбу. З добавками пластик каламутніє, але на кольорових виробках це непомітно. Іншим способом захисту напою є багат шарове виготовлення ПЕТ заготовок, у якому кожен шар містить захисний компонент [21].

Для відливу преформ використовують спеціальні машини під назвою термопластавтомати. В них під високим тиском розплавлений кольоровий пластик подають в охоложені форми. При цьому на виході температура готової преформи не повинна перевищувати 50-55°C, інакше під час зберігання вона легко піддається деформації. Від ваги та товщини стінок заготовки залежить і об'єм майбутніх пляшок. Зазвичай підприємства закупають готові преформи, після чого самостійно виготовляють з них тару.

Технологія виготовлення ПЕТ-пляшок може бути однофазною і двофазною:

- При однофазній технології виготовлення преформи і видування пляшки відбувається на одному верстаті
- При двофазній технології ці етапи виробляються на різних апаратах

Виготовлення ПЕТ виробів за допомогою формування внутрішнім наддуванням (ISBM) відбувається у два етапи. Перший – лиття преформ, описаний вище. Другий має на увазі розм'якшення та надання необхідної форми за допомогою обладнання для видування ПЕТ-пляшок. Для цього використовують однофазні та двофазні машини. Весь технологічний процес виготовлення ПЕТ-пляшки наведено на рисунку 3.3.



Рисунок 3.3 – Процес виготовлення ПЕТ-пляшки

Одні з них проводять весь цикл виробництва від пластикових гранул до готової тари. При цьому преформи ще теплими надходять до об'ємного елемента, що економить енергію на нагрівання. Об'ємні готові пляшки вимагають великих площ для зберігання, що у 12 разів перевищують місце під преформи. Тому багато підприємств встановлюють однофазне обладнання, яке видує тару і відразу постачає її на конвеєр для розливу напоїв. На рисунку 3.4 наведений процес видуву ПЕТ-пляшки з преформи.

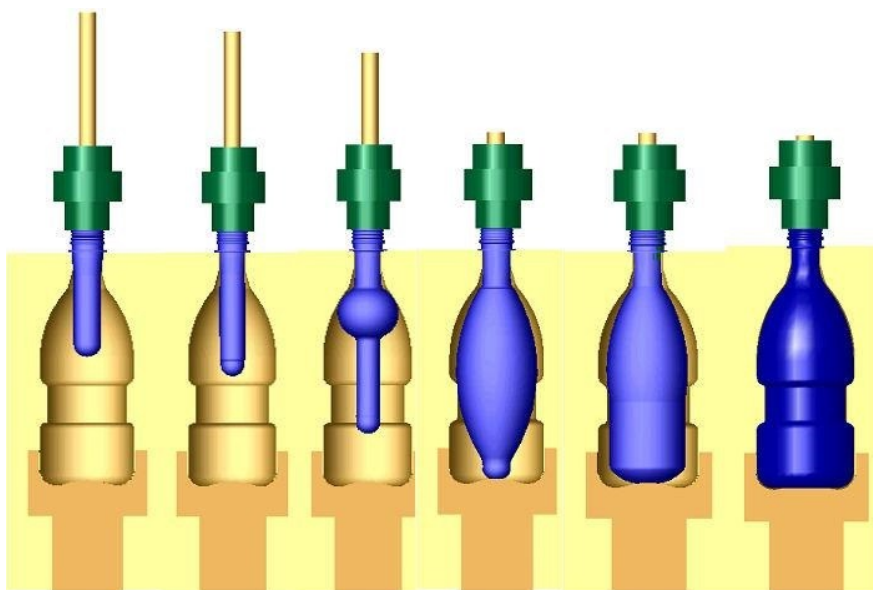


Рисунок 3.4 – Процес видуву ПЕТ-пляшки з преформи

Обладнання може відрізнятися ручним та автоматичним завантаженням, кількістю комірок для заготовок, і відповідно, числом готової тари за годину роботи. Однак, незалежно від конструкції, видувна машина ПЕТ-пляшок має схожий принцип роботи:

1. Контроль. Відбраковування неякісних заготовок.
2. Нагрів. Преформи затискаються спеціальними цапфами під кільцем на шийці і поміщаються в камеру для нагрівання. Нагрівальні елементи дають різну температуру для різних частин заготовки, щоб вийшла необхідна форма виробу.
3. Врівноваження. Рівномірне розподілення температури за преформою.
4. Витягування та видування. Нагріта заготовка надходить у відкриту форму. Стінки та дно стуляються, зверху опускається стрижень, який розтягує преформу. Одночасно з цим у середину заготівлі під тиском надходить повітря. Пластик заповнює охолоджену форму, твердіє.
5. Відпочинок. ПЕТ сідає при швидкому охолодженні, тому машина продовжує підтримувати температуру для збереження форми виробу.
6. Контроль. Пошкоджені вироби автоматично відбраковуються. Інші подаються на лінії розливу або упаковки.

Видув ПЕТ-пляшки гарячим способом дозволяє виробляти різні форми тари. Кожне підприємство використовує власні унікальні елементи для формування (рис 3.5), і може повністю змінити характер продукції за допомогою заміни форм та перепрограмування машини протягом години [21].

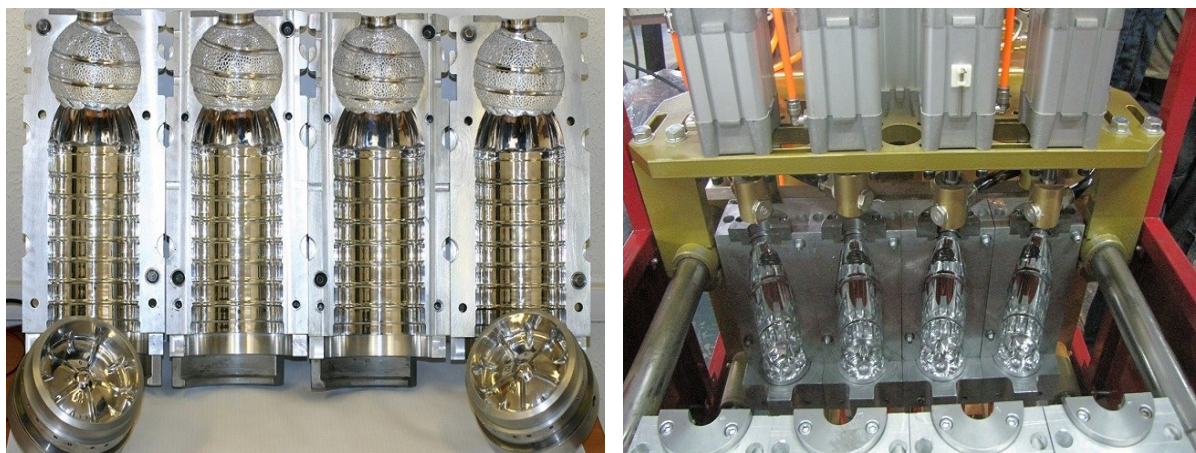


Рисунок 3.5 – Прес-форма для формування Пет-пляшки

3.2 Порівняльний аналіз технологій переробки вторинного ПЕТФ

Відколи пластикові вироби стали всесвітньо популярними відтоді ж почали розроблятися методи їх переробки і видалення. Людство вже давно визнало, що найпростіший і найефективніший метод поводження з відходами – це їх рециклінг, тобто використання відходів повторно в якості сировини.

Проаналізувавши світовий досвід рециклінгу полімерних відходів, зокрема тари із ПЕТФ, можна зробити висновок і виділити 4 основні напрямки рециклінгу за наступними категоріями:

1. Матеріальний рециклінг;
2. Енергетичний рециклінг;
3. Сировинний рециклінг;
4. Хімічний рециклінг [22].

Матеріальний рециклінг, тобто повторне використання ПЕТФ, як вторинної сировини. Цей вид переробки ПЕТФ використовує фізичні властивості речовини без істотного порушення його хімічної будови, які відбуваються без зміни довжини ланцюга макромолекул. Основними механічними способами переробки відходів ПЕТФ є подрібнення, просіювання та змішування [22]. Це дозволяє отримати порошкоподібні матеріали і крихту для лиття під тиском. Цей процес може включати в себе наступні етапи:

1. *Збір та Сортування*. Відходи ПЕТФ збираються та сортуються за кольором та типом, що сприяє поліпшенню якості вторинного сировини.
2. *Миття та Очищення*. Вторинний ПЕТФ миється та очищується від залишків продуктів які в ньому зберігалися та інших забруднень, які можуть впливати на якість кінцевого продукту.
3. *Подрібнення*. Очищений матеріал подрібнюють на менші частинки або гранули. Це полегшує його подальше використання.
4. *Формування гранул або виробництво продукту*. Мелені частинки вторинного ПЕТ формуються у гранули або безпосередньо використовуються у виробництві пластикових виробів.

5. *Виробництво нової тари.* Гранули використовуються для виробництва різних продуктів, таких як пляшки, контейнери, упаковка та інші пластикові вироби.

Характерним є те, що при подрібненні фізико-хімічні властивості початкової сировини практично не змінюються. Отриману сировину використовують як наповнювач або додають до нових виробів. Цей спосіб сприяє зменшенню потреби у первинних сировинах, а також кількості відходів, що викидаються на сміттєзвалище або сжигаються.

Це економічно та доступно, проте, є факт зменшення фізико-механічних властивостей вторинного ПЕТФ, отриманого при механічній обробці сировини, порівняно з первинним, тому сфера застосування цього методу дещо обмежена. До того ж в деяких випадках виробництво вторинного ПЕТФ може бути навіть дорожчим за виробництво нового.

Матеріальний рециклінг ПЕТФ відіграє важливу роль у сталому управлінні відходами та збереженні ресурсів, але важливо розвивати та покращувати технології, щоб зменшити його екологічний відбиток та забезпечити ефективне використання вторинного сировини.

Енергетичний рециклінг проводиться з метою отримання енергії, де джерелом енергії слугує вторинний ПЕТФ. Зазвичай цей метод включає в себе виробництво електроенергії або теплової енергії шляхом спалювання або інших термічних методів обробки вторинного ПЕТФ. Основні етапи енергетичного рециклінгу ПЕТФ можуть виглядати так:

1. *Збір та Сортування.* Відходи ПЕТФ збираються та сортуються, аналогічно іншим процесам рециклінгу.
2. *Миття та Очищення.* Вторинний ПЕТФ миється та очищується від забруднень.
3. *Подрібнення.* Очищений матеріал подрібнюють на маленькі частинки або гранули.
4. *Спалювання або термічна обробка.* Вторинний ПЕТФ спалюється або обробляється термічними методами для виробництва енергії.

5. *Використання виробленої енергії.* Вироблена енергія може бути використана для генерації електроенергії або тепла.

На перший погляд спалювання вторинного ПЕТФ є найпростішим і доволі ефективним з методів рециклінгу відходів полімерів, адже вони характеризуються високою теплотворною здатністю (у 2-3 рази вищою, ніж у текстилю чи паперу). Тому теплову енергію спалених відходів можна ефективно використовувати для одержання пари високого тиску, гарячої води як енергоносія для газових турбін, додаткового палива. Використання вторинного ПЕТФ для виробництва енергії зменшує залежність від інших джерел енергії, таких як вугілля чи природний газ. Сприяє зменшенню обсягів відходів та видаленню його на сміттєзвалищах.

Проте даний спосіб має і свої суттєві недоліки. При спалюванні полімерів виділяється багато димових газів з частинками розміром від 0,4 до 10 мкм і більше. Сучасні фільтри сміттєспалювальних установок не можуть забезпечити 100 % очистки, і деяка кількість токсичної золи попадає в атмосферу [22].

Під час спалювання ПЕТФ та інших пластикових відходів утворюються викиди парникових газів, включаючи діоксид вуглецю (CO_2) і оксиди азоту (NO_x), які сприяють глобальному потеплінню та забрудненню атмосфери.

Також при спалюванні полімерів виділяються хлороводень, оксиди нітрогену і сульфур, які, у поєднанні з атмосферною вологою, сприяють виникненню кислотних дощів [22]. А ще спалювання залишає за собою золу і шлак, які можуть містити токсичні речовини і потребують безпечної утилізації.

У зв'язку з цим спалювання ПЕТФ та інших пластикових відходів не є найбільш ефективним способом використання ресурсів, оскільки воно вимагає великої кількості енергії та ресурсів.

Сировинний рециклінг, тобто руйнування структури відходів ПЕТФ до вихідних матеріалів. Він передбачає використання вторинного ПЕТФ як сировини для виробництва нових продуктів з властивостями, схожими на ті, що має первинний ПЕТФ. Метод можна застосовуватися одразу після сортування сировини.

До сировинного рециклінгу відносять термічні процеси обробки відходів. При цьому полімерні відходи розкладаються на низькомолекулярні сполуки [23]. До термічного розкладу відносяться термічний і каталітичний піроліз.

Термічний і каталітичний піролізи проходять за температури 500-1000°C в анаеробному середовищі або в середовищі з нестачею кисню [24]. Витрати на переробку компенсуються за рахунок реалізації продуктів, що утворюються. В результаті термічної дії молекули полімерів розпадаються з утворенням низькомолекулярних продуктів, вихід і характеристики яких залежать від умов проведення процесу, природи і хімічного складу вихідних компонентів [22].

В більшості випадків рідкі продукти піролізу можна використовувати як паливо, оскільки вони не містять сірки, характеризуються малою в'язкістю і високою теплою спалення. Оптимальним є застосування рідких продуктів піролізу у вигляді добавок до твердого і рідкого палива. Вони можуть також служити додатковим джерелом хімічної сировини для виробництва етилену і ароматичних вуглеводів, соляної кислоти.

Хімічний рециклінг відходів ПЕТФ включає в себе різні методи, такі як гідроліз, алкоголіз, ацидоліз та аміноліз. Кожен з цих процесів використовує хімічні реакції для розкладання відходів ПЕТФ на мономери або інші хімічні сполуки, які можуть бути використані для подальшого виробництва нових матеріалів. При цьому методи матеріали вторинного ПЕТФ піддаються деполімеризації при взаємодії з хімічними речовинами, такими як метанол, етиленгліколь, кислоти або луи.

Гідроліз передбачає розкладання ПЕТФ за допомогою води та каталізаторів. Являє собою хімічну реакцію зворотну реакції поліконденсації. З його допомогою при дії води поліетилентерефталат руйнується до вихідних речовин (етиленгліколь, диметилтерефталат) за зв'язками з'єднання олігомерів [25]. Реакція протікає під впливом екстремальної температури і тиску. Гідроліз дозволяє отримати мономери, які можна використовувати для виробництва нового ПЕТ або інших продуктів. Проте цей метод має високу енергозалежність та обмежену чистоту мономерів.

При алкоголізі відбувається хімічна деструкція вторинного ПЕТФ за допомогою реакції зі спиртами. В залежності від назви спирту, що використовується для деструкції, змінюється назва методу. Так, наприклад, при метанолізі – використовується спирт метанолом, гліколіз – проводиться спиртом етиленгліколем, гліцероліз – проводиться спиртом гліцерином, тощо [22].

Ацидоліз – це деструкція полімерів під дією карболових кислот. Така реакція протікає з утворенням більш низькомолекулярних продуктів. Продукти, що отримуються в результаті реакції мають близькі молекулярні маси. Аміноліз – передбачає деструкцію полімеру під дією амінів (сполуки, що містять аміногрупу) [22].

Хімічний рециклінг є перспективним методом переробки, що перебуває у стадії розвитку і лише починає активно застосовуватися у низці країн. Хімічні методи найчастіше є більш енерговитратними та складнішими, ніж механічний рециклінг, вони потребують використання хімічних реагентів та каталізаторів. Проте дозволяють переробляти відходи ПЕТФ більш низької якості і отримувати високоякісні мономери.

Хімічний рециклінг є більш доцільним для України, зокрема процеси деструкції відходів ПЕТФ під дією багатоатомних спиртів. Обробка гліцерином (гліцероліз) відходів ПЕТФ дозволяє одержати напівпродукти (олігоестери) для подальшого використання: ненасичених та насичених поліестерних смол, алкідних фарб, клеїв розплавів, шліхтуючих, просочуючих матеріалів, неіоногенних ПАР [22].

Кожен з наведених методів рециклінгу вторинного ПЕТФ має свої переваги та недоліки, і вибір конкретного методу може залежати від конкретних умов виробництва, економічних факторів та стратегій управління відходами. В таблиці 3.1 наведена порівняльна характеристика всіх методів рециклінгу, що описувалися вище.

Таблиця 3.1 – Порівняння методів рециклінгу вторинного ПЕТФ

Спосіб переробки	Короткий опис	Переваги	Недоліки	Отримувані продукти
Матеріальний рециклінг	Використання вторинного ПЕТФ, як сировини для нових продуктів	Зменшення використання первинної сировини. Зменшення відходів	Зношення якості отриманих продуктів.	Пляшки, контейнери, інша пластикова тара
Енергетичний рециклінг	Використання вторинного ПЕТФ для виробництва енергії шляхом спалювання	Зменшення використання інших джерел енергії. Зменшення відходів.	Утворення шкідливих речовин в наслідок спалювання	Електроенергія, тепло
Сировинний рециклінг	Розкладання вторинного ПЕТФ на низько-молекулярні сполуки за допомогою піролізу	Зменшення використання первинних сировин. Зменшення відходів	Високі витрати енергії	Добавки до твердого і рідкого палива. Хімічні сировини для виробництва етилену
Хімічний рециклінг	Використання хімічних процесів для деструкції ПЕТФ	Можливість отримання високоякісних мономерів	Високі витрати енергії. Використання хімічних реагентів	Мономери, хімічні продукти

Таким чином, проаналізувавши дані літературних джерел, можна зробити такі висновки:

1. Впроваджено різноманітні методи переробки поліетилентерефталату. Найбільш прості методи, такі як механічні та термічні, переважають над наукомісткішими хімічними. При цьому механічні методи переробки переважають над рештою.

2. При механічній переробці відбувається зменшення фізико-механічних властивостей, за які цей матеріал цінується у промисловості. Так чи інакше, навіть із зменшеними показниками порівняно з первинним, вторинний ПЕТФ знаходить своє застосування як цінний компонент у різноманітних будівельних та композиційних матеріалах. Отже, ефективним способом утилізації ПЕТФ буде використання переробленої форми для отримання більш довговічних і міцних композиційних матеріалів.

3. Враховуючи високу теплотворність ПЕТФ, він міг би бути джерело теплової енергії. Однак утилізація спалюванням пов'язана з безліччю проблем, таких як можливість шкідливих викидів. Крім того, висока вартість, високотехнологічність і складність в експлуатації спеціального обладнання для очищення, роблять даний спосіб вельми затратним.

4. Піролітичні методи утилізації (без спалювання) вкрай чутливі до відходів, особливо – до полівінілхлориду, який через вищеназвану причину погіршує властивості вторинного ПЕТФ, зумовлюючи його деструкцію. При цьому істотну роль тут відіграють високі витрати, необхідні підтримки високої температури.

5. За всіх своїх переваг, зокрема, можливості деполімеризації, хімічні методи мають суттєві недоліки. Насамперед це залучення науковців і кваліфікованих співробітників, які б контролювали всі етапи даних методів, висока вартість обладнання та хімічних реагентів. Однак ці ж методи є дуже екологічними і ефективними, оскільки мономер (терефталева кислота і етиленгліколь), що утворюються в результаті, легше і дешевше перетворити на первинний поліетилентерефталат.

3.3 Розробка рекомендацій щодо удосконалення технології переробки вторинного ПЕТФ

Щороку в країні утворюється близько 11 млн. т побутових відходів, це 250-300 кг сміття на кожного українця, з яких 30% належить різним полімерам. Майже все воно потрапляє на полігони або незаконні сміттєзвалища без

попереднього сортування. При цьому лише трохи більше 1% пластика коли-небудь були здані на переробку для повторного використання.

Однією з невирішених проблем з пластиком залишається проблема збору та сортування вторинної сировини. В Європі цей процес починається з встановлених у кожному дворі шести різнокольорових контейнерів для різних видів твердих побутових відходів (ТПВ), що наведені на рис. 3.6.



Рисунок 3.6 – Контейнери для різних видів ТПВ

Хоча в 822 населених пунктах України і вводиться роздільний збір побутових відходів (рис 3.7), але це становить лише близько 2,76% від їх загальної кількості. Згідно положень Закону України «Про управління відходами» відповідальність за організацію роздільного збору, транспортування і сортування ТПВ покладено на органи місцевого самоврядування. Хоча з 01.01.2018 р. введені штрафи за невідсортоване сміття як для суб'єктів господарювання (від 850 до 1700 грн), так і для фізичних осіб (від 340 до 1360 грн), проте, процедура його справляння потребує доопрацювання. Не налагоджено механізм відносин між об'єднанням підприємств по поводженню

з відходами «Укрвтора» і місцевими органами влади щодо сортування та переробки сміття [28].



Рисунок 3.7 – Контейнери для різних видів ТПВ в Україні

Пластик має перероблятися відповідно до свого маркування, виду до якого він належить, тому і сортувати його потрібно окремо кожен вид. Більшість пластикових харчових тар мають маркування (позначку) у вигляді логотипу переробки (три стрілки, що йдуть одна за одною, формуючи трикутник), цифру від 1 до 7 і букви (рис 3.8).



Рисунок 3.8 – Маркування пластику

На щастя, більшість видів пластику піддаються переробці, тому з сортувальних станцій всі пластикові вироби відправляють на відповідні заводи, де пластик подрібнюють на гранули або флекси (рис 3.5).



Рисунок 3.5 – Пластиковий флекс

В Україні найбільш розповсюджений механічний рециклінг ПЕТ-тари. Щомісяця великі населені пункти з населенням понад мільйон викидають 350 000 пластикових пляшок. На 2022 рік налічувалося лише 20 невеликих підприємств по всій країні, які переробляли використані пляшки на флекс, але їх потужностей вистачало переробляти лише 10% від загальної кількості використаної ПЕТ-тари, основна маса відходів ПЕТФ не сортується разом з іншими ТПВ відправлялася на полігони для сміття.

Змінивши підхід до поводження з побутовими відходами, вчасності пластику, ми зменшимо його відсоток потрапляння на полігони, більшість яких в нашій країні несуть негативний вплив довкіллю, через що потребують модернізації. А також отримуємо сировину для нових виробів. Таким чином перетворивши лінійну схему поводження з відходами ПЕТФ на замкнену, як зазначено на рис 3.6.



Рисунок 3.6 – Існуюча та запропонована схеми поводження з ПЕТФ

На сьогоднішній день ринок обладнання для подріблення вторинного ПЕТФ пропонує широкий спектр технологічних ліній (рис 3.7), які в залежності від параметрів сировини можуть змінюватися в комплектації деяких вузлів. Проте загальний порядок технологічного процесу від цього майже не зазнає змін.

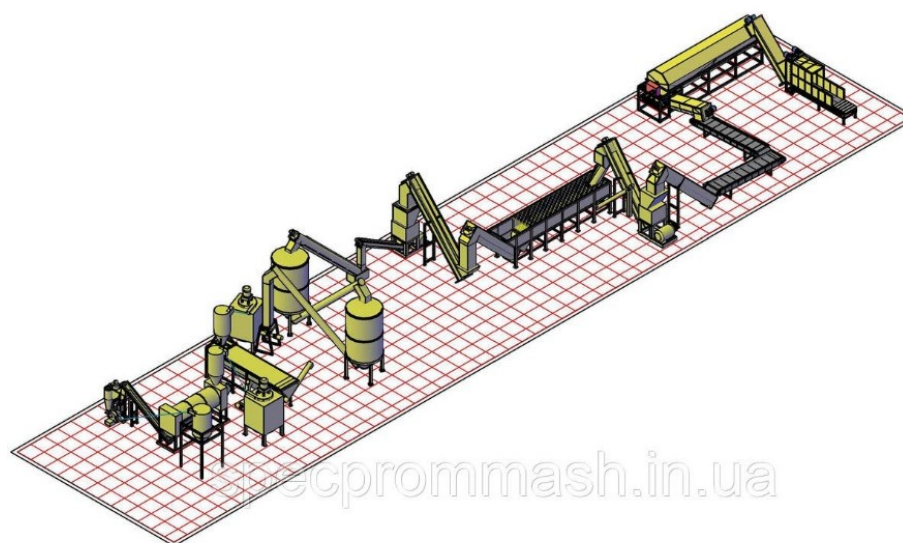


Рисунок 3.7 – Лінія переробки ПЕТФ відходів

Загальний технологічний процес переробки вторинного ПЕТФ на флекс складається з наступних етапів:

Рециклінг ПЕТФ починається з сортування та миття – тюки з зібраним вторинним ПЕТФ транспортною стрічкою подаються в реактор, в якому спресований пластик розділяється знов на окремі пляшки. Щоб відокремити сировину від металевих включень, її попередньо пропускають через металосепаратор.

У реакторі створюється вакуум та висока температура. Завдяки цим двом факторам можна позбутися домішок і зайвої вологості сировини.

Наступним важливим етапом є подрібнення ПЕТФ на пластівці розміром близько 0,8 – 1,2 см. Зазвичай для цього використовують шредер (рис 3.8), значно рідше – дискові пили чи стрічкопилні верстати.



Рисунок 3.8 – Шредер для подрібнення ПЕТФ

Після подрібнення пластівці проходять етап флотації, під час якого відбувається очищення від забруднень. А потім потрапляють до центрифуг, для видалення води. І після того, як проходить сушіння та глибоке очищення, сировина потрапляє в екструдер, де очищається від залишків домішок з допомогою етапу вакуумної дегазації.

І вже на цьому етапі флекс можна використовувати в якості сировини, чи домішок для виробництва нових речей. Але через те що не все обладнання може

працювати на подібних пластівцях, наступним етапом в переробці ПЕТ-пляшок є їх трансформація в гранули (рис 3.9).



Рисунок 3.9 – Гранули з вторинного поліетилентерефталату

Принцип грануляції ґрунтується на використанні методів екструзії, що є процесом подавання розплавленого полімерного матеріалу через отвори для надання йому необхідної форми.

Під час екструзії вихідний полімерний матеріал подається через завантажувальний пристрій у циліндр і перемішується за допомогою шнека. Під впливом тертя і видалення тепла полімерний матеріал плавиться. Отриманий матеріал подається до системи, яка ріже сировину на гранули потрібного розміру. Після чого пневмотранспорт подає гранули, що вийшли, в пневмофасовку для накопичення.

Ринкова вартість вторинного матеріалу коливається в залежності від його товарної форми. Гранули цінуються вище усього, тому що їх можна застосувати в подальшій переробці та виробництві різноманітних виробів від текстилю до тари та геосинтетичних матеріалів.

Підсумуючи все вищезгадане, схема переробки ПЕТФ виглядає як зазначено на рисунку 3.10.

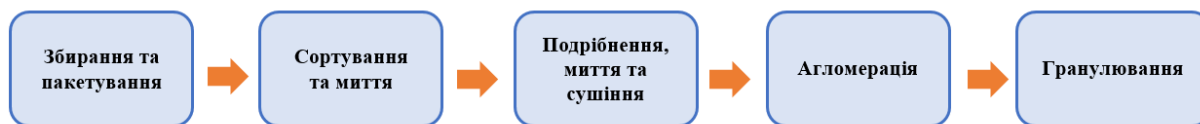


Рисунок 3.10 – Схема переробки ПЕТ-пляшок

В результаті з конвеєра виходять вторинні гранули або флекс – сировина для нових продуктів. При налагодженому виробництві один цех з переробки ПЕТ-пляшок здатен буде переробити близько 25 т сировини в місяць.

Напрями використання вторинного поліетилентерефталату в світі різноманітні. Біля третини вторинного ПЕТ використовується для виготовлення волокон для килимів, синтетичних ниток, одягу та текстилю. Інші напрями застосування вторинного поліетилентерефталату стосуються виготовлення листів і плівки, бандажної стрічки та виробництва тари.

В подальшому флекс використовуватимуть для створення хімічного волокна: щетинки для щіток, пакувальної стрічки, плівки, черепиці, тротуарної плитки. Також з нього створюватимуть поліестер і флізелін - матеріал, який утеплює тканини і надає їм міцності. Крім того, перероблений пластик стає матеріалом для нових тар, пакетів, труб і т.п.

ВИСНОВКИ

Пластик став невід'ємною частиною життя сучасної людини. Він налічує різні форми і кольори під різні потреби. Найпоширенішим з яких є ПЕТФ з якого виготовляють пляшки для напоїв, а також тари для продуктів. Глобальний попит якого сягає 22,65 млн. т. І який став таким популярним завдяки своїй легкості, прозорості та міцності.

Але великий попит на ПЕТ-пляшки провокує і велику кількість відходів яка утворюється після їх використання. І це є однією з проблем сьогодення. Бо найрозповсюдженішим способом утилізації пластикових відходів в Україні є їх захоронення на полігонах разом з іншими ТПВ. В свою чергу видалення сміття на полігони стоїть останнім в ієрархії способів поводження з відходами. Так само як і їх спалювання. Ці методи призводять до забруднень навколишнього середовища, що провокує негативні екологічні наслідки. І розуміння цього вкотре підкреслює важливість вторинної переробки та впровадження більш ефективних способів управління пластиковими відходами.

Щоб розуміти як відходи з ПЕТ можуть впливати на довкілля було проведено дослідження щодо фітотоксичних та фізико-механічних властивостей цього матеріалу. За результатами яких визначено величину фітотоксичного ефекту, який спричиняє вторинний ПЕТФ на рослину-біоіндикатор, експеримент проводився за двох температур води кімнатної та гарячої в 100°C, отримані результати показали що використання ПЕТФ за кімнатної температури не чинить негативного впливу на рослину-біоіндикатор, а отже, і на навколишнє середовище. Проте як нагрівання або наливання в ПЕТ-пляшки кип'ятку температурою 100 °C чинить негативний вплив на рослину і в рамках проведеного експерименту спричиняє фітотоксичний ефект до 50% пригнічення росту рослин.

Дослідження фізико-механічних властивостей вторинного ПЕТФ показали дані щодо впливу термічної обробки на міцність та усадку вторинного поліетилентерефталату. В результаті дослідження було виявлено, що термічна обробка підвищує міцність зразків у середньому на 22%. І оптимальною

температурою та часом для термічної обробки вторинного поліетилетерефталату є 30 хв при 200°C.

Проаналізувавши світовий досвід рециклінгу полімерних відходів, зокрема тари із ПЕТФ, можна зробити висновок і виділити 4 основні напрямки рециклінгу за наступними категоріями: матеріальний, енергетичний, сировинний та хімічний. Для України більш доцільним буде використовувати матеріальний рециклінгу, який полягає в тому, щоб подрібнювати використані ПЕТ-пляшки на флекси або гранули, які б потім використовувалися як сировина для нових виробів.

Змінивши підхід до поводження з побутовими відходами, з пластиком зокрема, ми зменшимо його відсоток потрапляння на полігони, більшість яких в нашій країні несуть негативний вплив довкіллю, через що потребують модернізації. А також отримуємо сировину для нових виробів. Таким чином перетворивши лінійну схему поводження з відходами ПЕТФ на замкнену.

В подальшому, після переробки, флекс використовуватимуть для створення хімічного волокна: щетинки для щіток, пакувальної стрічки, плівки, черепиці, тротуарної плитки. Також з нього створюватимуть поліестер і флізелін – матеріал, який утеплює тканини і надає їм міцності. Крім того, перероблений пластик стає матеріалом для нових тар, пакетів, труб і т.п.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Гаврилишин І.М. Використання пластику. Проблеми забруднення відходами. Київ, 2016. Випуск. 12. 65.
2. Система маркування пластмасових виробів URL: <http://aura-ltd.com.ua/sistema-markirovki-plastmassovyh-izdelij/>. Загол. з екрана.
3. Суберляк О.В., П. І. Баштаник. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: підруч. для студентів ВНЗ; М. освіти і науки України. 2-ге вид. Львів: Растр-7, 2016. 456 с.
4. ПЭТ как начало новой эры в производстве URL: <http://plast.guru/page666021.html>. Загол. з екрана.
5. Муравченко Е.А. Рынок упаковки из ПЭТФ для напитков (тенденции развития) // Упаковка. 2018. № 6. С. 20–24.
6. Global PET packaging demand to reach \$44.1 billion in 2020 says Smithers report URL: [https://www.smithers.com/resources/2020/sept/global-pet-packaging-demand-to-reach-\\$44-1-billion](https://www.smithers.com/resources/2020/sept/global-pet-packaging-demand-to-reach-$44-1-billion). Загол. з екрана.
7. Великі компанії збирають пластикові відходи, та чи справді вони їх переробляють? URL: <https://hromadske.ua/posts/veliki-kompaniyi-zbirayut-plastikovi-vidhodi-ta-chi-spravdi-voni-yih-pereroblyayut-nash-smittyevij-eksperiment>. Загол. з екрана.
8. Самойлюк А.О. Способи використання матеріалів з використанням вторинної сировини: монографія, Видавництво «Політехніка». 2009. 265 с.
9. [Про затвердження Правил надання послуг з поводження з 97 побутовими відходами: Постанова Кабінету Міністрів України від 10.12.2008 р. № 1070. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1070-2008-%D0%BF>. Загол. з екрана.
10. Ієрархія поводження з відходами. що це таке і як впровадити в Україні? URL: <http://epl.org.ua/wp-content/uploads/2019/09/Iyerarhiya-povodzhennya-z-vidhodamy.-SHHo-tse-take-i-yak-vprovadyty-v-Ukrayini.pdf> Загол. з екрана.
11. Білявський Г.О., Бутченко Л.І., Навроцький В.М. Основи екології: теорія

- та практикум. Навчальний посібник. К.: Лібра, 2012. 352 с.
12. Нікітіна А.Т., Степанова С.А. Екологія, охорона природи, екологічна безпека. М.: МНЕПУ, 2019. 648 с.
 13. Наумовська О.Н., Роннова А. Техніко-технологічні аспекти розвитку та випробування нової техніки і технологій для сільського господарства України. 2013. Вип.17-20. 335-340 с.
 14. Єдиний сміттєспалювальний завод в Україні: як він працює URL: <https://uabio.org/news/184/> Загол. з екрана.
 15. Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Тверді відходи: збір, переробка, складування: навч. посібн. Київ: Видавництво "Кондор". 2010. 552 с.
 16. Piringer, Otto G.; Baner, Albert Lawrence (2008). Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals (вид. 2nd). Wiley-VCH. с. 632. ISBN 978-3-527-31455-3.
 17. Анохін В.В. Хімія і фізико-хімія полімерів. – К.: Вища школа, 1971, 372 с.
 18. Лисиця А.В. Біоіндикація і біотестування забруднених територій. Методичні рекомендації до самостійного вивчення дисципліни. Рівне: Дока-центр, 2018. – 94 с.
 19. Біоіндикація. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт студентами напряму підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» / А.І. Горова, А.В. Павличенко, О.О. Борисовська, В.Ю. Грунтова, О.В. Деменко; – Д.: Національний гірничий університет, 2014. – 76 с.
 20. Твердість за Шором URL: <https://marabuplast.com/en/shore-hardness/> Загол. з екрана.
 21. Технологія виробництва пластикових пляшок URL: <https://dzp.com.ua/articles/tekhnohiiia-vyrobnytstva-pet-pliershok> Загол. з екрана.
 22. Розробка складів поліуретанових захисних покриттів на основі рециклатів ПЕТФ / Студенець О. В., Мандзюк І. А., Мучак О. Г., Параска Г. Б. // Вісник ХНУ. – 2009. – № 4. – С. 199–204.

- 23.Третьяков А.О. Переработка отходов из ПЭТФ // Упаковка. – 2004. – № 3. – С.36-39
- 24.Шеваленко Н.В., Кіптик Д.Ю., Макушинський О.В. Нові технології переробки полімерних відходів та використаної тари // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 5. – С.57-61.
- 25.Балан О.Р., Литвин Б.Л., Шийчук О.В. Відходи ПЕТ. Що з ними робити? // Упаковка. – 2000. – № 6. – С.50-51.
- 26.Проект Закону про обмеження обігу пластикових пакетів на території України. URL: https://w1.c1.rada.gov.ua/pls/zweb2/webproc4_1?pf3511=66892 Загол. з екрана.
- 27.Проект заводу з виробництва біополімеру за інноваційною технологією. URL: https://sfii.gov.ua/wp-content/uploads/2020/10/BOIC_Tizer_ua.pdf. Загол. з екрана.
- 28.Закон України "Про управління відходами" № 2849-IX від 13.12.2022 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#n802>. Загол. з екрана.
- 29.Закон України "Про охорону праці" від 14.10.1992 р. № 2694-XII URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12>. Загол. з екрана.
- 30.Винокурова Л. Е., Васильчук М. В., Гаман М. В. В49 Основи охорони праці: Підручн. для проф.-техн. навч. закладів. — 2-ге вид., допов., перероб. — К. : Вікторія, 2001. - 192 с.
- 31.Охорона праці та екологічна безпека. URL: <https://moyaosvita.com.ua/pravoznavstvo/oxorona-praci-ta-ekologichna-bezpeka/> Загол. з екрана.
- 32.Катренко Л. А, Пістун і П. Охорона праці в галузі освіти. - К.: Університетська книга; Суми, 2001. – 340.
- 33.ГОСТ 12.0.003-74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Введ. 1976–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 2004. – 8 с.
- 34.Основи охорони праці / [Ткачук К. Н., Халімовський М. О., Запарний В. В.

- та ін.]; під ред. Ткачука К.Н. та Халімовського М.О. – [2-ге вид., допов. та перероб.] – К. : Основа, 2006. – 448 с.
35. Безпека праці та промислова санітарія: курс охорони праці для студентів інженерно-економічного напрямку підготовки / [К.Н. Ткачук, О.Л. Гуменюк, Бивойно Т.П., Денисова Н.М. та інші]; За редакцією К.Н. Ткачука і О.Л. Гуменюк – Чернігів: ЧДТУ, 2010. – 368 с.
36. НАПБ А.01.001-2014. Правила пожежної безпеки в Україні. – Введ. 2014–3012. – К. : Міністерство внутрішніх справ України, 2002. – 91 с.
37. Бойчик І.М. Економіка підприємства: підручник. К.: Кондор Видавництво, 2016. 378 с.