

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЛАСТИКА И БУРЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

Шевкопляс В.Н. (ИнФОРУ НАНУ), Бутузова Л.Ф. (ДонНТУ)

Рассмотрена целесообразность совместного использования отходов пластика и бурого угля в процессе двухстадийной активации в потоке водяного пара для получения активных углей. Установлено влияние количества добавки пластика в смеси и температуры пиролиза на выход со-карбонизата. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) оценены изменения в надмолекулярной организации со-карбонизатов при нагревании. Найдена взаимосвязь между рентгеноструктурными параметрами и поверхностными характеристиками полученных со-карбонизатов.

Серьезную экологическую проблему для Украины представляют различные отходы пластика, так как существующие технологии не предусматривают его вторичное использование. Проблема усугубляется и тем, что отходы пластика (упаковочная тара, пустые бутылки или емкости, содержащие высокомолекулярные органические вещества или агрессивные минеральные жидкости) после расходования содержимого не возвращаются заводу-изготовителю для последующей их утилизации. Отходы пластика остаются в Украине, не перерабатываются, а такие способы его утилизации как складирование, вывоз и захоронение на полигонах или сжигание, осуществляемые для уменьшения вредного воздействия на окружающую среду, малоэффективны. Согласно данным [1–2] в Украине уровень образования твердых бытовых отходов (ТБО) находится в пределах 0,2–0,5 т/чел. год. При этом доля полимерных отходов колеблется в пределах 3–5%. В Донецкой области ежегодно накапливается до 6,0 млн. м³ ТБО [3]. Только на три полигона Донецка общей емкостью около 8,0 млн. м³ ежегодно вывозится до 400 м³ твердого мусора, в котором доля отходов пластика может достигать до 5–7% от общей массы [4]. Чтобы снизить нагрузку на полигоны и таким образом уменьшить негативное влияние ТБО на окружающую среду, предлагается проводить ряд последовательных шагов по их промышленной переработке, начиная от сортировки с извлечением вторичных материалов, переработки органической составляющей отходов в биотопливо или компост для получения удобрений, и последующего термического обезвреживания отходов с одновременной утилизацией тепла отходящих газов и продуктов сжигания [5].

Авторами [6] предлагается высокотемпературная двухступенчатая схема переработки отходов: первичная термообработка при 850–900°С с последующим дожиганием при 1100–1200°С.

В последнее время все более широкое применение находят методы термической переработки отходов пластика, которые являются экономически эффективными, экологически безопасными и позволяют получать продукты термодеструкции с широким спектром действия, имеющие народно-хозяйственное значение. Авторами [7] было показано, что все известные технологии, предназначенные для переработки угля, могут быть успешно применены для конверсии углеродсодержащих и полимерных материалов различной природы. При этом эффективность процесса переработки, в первую очередь, будет определяться структурой и составом органического материала. Авторы [8] предлагают проводить термическую конверсию пластика в синтетический газ, а для повышения выхода жидких углеводородов проводить процесс конверсии в присутствии дополнительного количества водорода или смолы угля [9]. В качестве исходного материала можно использовать добавки фенолформальдегидных смол и полистирола. Другие авторы [10] используют отходы пластика в качестве исходного материала для получения газа и смолистых продуктов, а твердый карбонизованный остаток после проведения термодеструкции, — в качестве исходного сырья для получения активных углей (АУ) с хорошо развитой системой пор. Предполагается утилизировать пластиковую тару или упаковку из полиэтилентетрафталата (ПЭТФ) путем включения их в процесс термохимической карбонизации-активации для получения высокопористого адсорбента [11]. На сегодня созданы хорошие предпосылки для осуществления комплексной переработки ТБО путем сочетания термической деструкции и синтеза органического вещества в наклонных термолизных печах при температурах до 1200–1300°С с получением химических продуктов и энергоносителей [12]. Предлагается проведение высокотемпературного пиролиза (до 1800°С) для переработки ТБО в синтетический газ, содержащий более 50 % оксида углерода и водорода [13].

Однако существенным недостатком указанных выше способов утилизации отходов пластика является высокая температура и низкий выход целевого конечного продукта, что в целом ведет к удорожанию процесса. Для повышения эффективности термического процесса предлагается проводить утилизацию отходов пластика в смеси с другими углеродсодержащими материалами и, в частности, с ископаемыми углями разной стадии метаморфизма. Было показано

[14–16], что добавка индивидуальных пластмасс или смеси полимеров в количестве до 5% способна повысить спекаемость газового угля или приготовленных на его основе угольных шихт. Замечено, что пиролиз смесей, составленных из газового угля и полиэтилена (500–600°C) или полистирола (600°C) приводит к линейному увеличению выхода смолы с увеличением количества добавки пластика в смеси, а также положительно влияет на выход, состав и качество кокса. Однако при данных условиях эксперимента не происходит химическое взаимодействие между углем и полимером [17]. Для улучшения адсорбционных свойств АУ, полученных из газового угля, авторы [18] предлагают вводить дополнительную стадию модификации поверхности гранул адсорбента ПЭТФ с целью создания сверхтонкой поверхностной пленки, позволяющей существенно повысить уровень очистки промывочных вод.

Авторами [19] изучалось влияние добавки пластика к углям различных марок ($V^{\text{daf}}=35,5\text{--}18,3\%$) на пластические свойства угля и прочность получаемого кокса. Было установлено, что утилизация полиэтилена и полистирола в смеси с коксующимся углем (2% пластика) в коксовых печах положительно влияет на качество кокса и улучшает развитие его пористой структуры [20]. При изучении влияния добавок в смеси, составленной из коксующегося угля и пластика, на параметры пластометрии было обнаружено, что полистирол существенно снижает пластические свойства угля при температуре карбонизации выше 420°C и действует как дегидрогенизирующий агент. Полипропилен не оказывает влияние на пластометрию угля с повышенным содержанием летучих веществ, а полиакрилонитрил способен усилить текучесть коксующегося угля уже при температуре первичного размягчения [21].

Для изучения структурно–химической совместимости и более эффективного использования смесей, составленных на основе различных полимерных отходов и петролейных битумов, предлагается на стадии подготовки применять метод оптической микроскопии [22]. Авторы [23] рекомендуют использовать смеси, приготовленные на основе бумаги (70–90%) и пластика (30–10%) совместно с газовым углем в качестве промышленного или котельного топлива. Предлагается проводить пиролиз ТБО, содержащих 25,4–39,3% отходов пластика, древесину (6%) и бумагу (50,0–63,4%) с последующим использованием карбонизата в коммерческих целях в качестве энергоносителя, альтернативного углю [24] или каталитический крекинг (800°C) смеси, состоящей из отходов пластика и термостойких полимерных материалов для получения жидких продуктов [25].

Используя метод каталитического ожижения для совместной переработки бурого угля и отходов пластмасс при температуре 390–420°C в среде водорода, стало возможным перевести до 90% органической массы смеси в синтетические жидкие продукты (80%) [26–27]. Авторами [28] было показано, что при со-пиролизе (до 750°C) бурого угля и полиметилметакрилата в качестве основного продукта термодеструкции образуется мономер — метилметакрилат. Предполагается, что бурый уголь является углеродной подложкой, на которой при температуре до 800°C происходит полная деполимеризация (разложение) полиметилметакрилата.

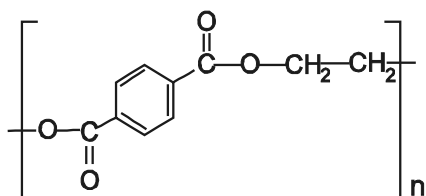
В последнее время в углехимической литературе сформировалось новое направление, посвященное выявлению зависимостей между данными технического, элементного, физико-химических методов анализа и технологическими показателями углей и продуктов их термодеструкции методами математической статистики [29–37]. С помощью полученных уравнений регрессии можно моделировать структуру органической массы угля (ОМУ), оценить вклад отдельных структурных фрагментов в исследуемые свойства топлив, а также улучшить существующие способы построения классификатора углей по их технологическим показателям. Перспективность такого подхода становится очевидной при разработке и описании термохимических процессов переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ) или различных углеродсодержащих отходов, в том числе отходов пластика.

Целью настоящей работы является обоснование целесообразности использования смесей, состоящих из бурого угля и отходов пластика в процессе двухстадийной активации для получения активных углей.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований был использован бурый уголь (БУ) Днепровского бассейна следующего состава: $W^a=45,6\%$; $A^d=8,9\%$; $S_t^d=2,0\%$; $V^{daf}=65,7\%$; $C^{daf}=66,8\%$; $H^{daf}=5,3\%$; $O+N^{daf}=29,9\%$, а также отходы пластика — полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

ПЭТФ получают в промышленном масштабе путем переэтерификации этиленгликолем диметилтерефталата. В результате образуется сложный эфир, состоящий из мономеров терефталевой кислоты и этиленгликоля $(-C_6H_4C_2O_4C_2H_4-)_n$. Молекулярный вес ПЭТФ — 192 Дальтон. Процентное содержание химических элементов в ПЭТФ следующее (%): углерод — 62,5; водород — 4,2; кислород — 33,3, структурная формула ПЭТФ:



Активные угли (АУ) получали из смеси бурого угля (БУ) и отходов ПЭТФ по методу двухстадийной активации. На первом этапе для получения со-карбонизатов навеску БУ (фракция $\leq 0,5$ мм) смешивали с ПЭТФ таким образом, чтобы содержание пластика в смеси составляло 5–45%. Затем приготовленную смесь (5,0 г) помещали в реактор с неподвижным слоем, вакуумировали и нагревали со скоростью 25°С/мин в интервале температур 450–800°С. Карбонизацию смеси проводили в закрытой системе без давления. По окончании эксперимента весовым методом по выходу смолы, газа и твердого остатка (со-карбонизата) рассчитывали материальный баланс процесса.

На втором этапе (активация) навеску со-карбонизата (1,5–2,0 г) загружали в реактор, нагревали до 800°С и активировали при данной температуре в потоке водяного пара в течение 0–60 мин. Пар в реактор с со-карбонизатом начинали подавать перед началом эксперимента. По окончании активации АУ выгружали из реактора, взвешивали и затем подсчитывали его выход в процентах.

Определение элементного состава полученных со-карбонизатов было проведено по стандартной методике [38].

Измерение удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) образцов проводили методом низкотемпературной десорбции аргона [39].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов, полученных в результате со-пиролиза смеси БУ–ПЭТФ, был проведен на приборе «ДРОН-3» в отфильтрованном медном излучении ($CuK\alpha = 0,154$ нм) при следующих условиях регистрации: ускоряющее напряжение $U = 30$ кВ/ч; ток на турбине $I = 23$ мА; интенсивность счета 1000 мм/с; скорость движения счетчика 2°/мин.; скорость протяжки диаграммной ленты 600 мм/ч; сканирование проб образцов велось в одинаковом диапазоне углов (θ°) от 6° до 60°. Основные параметры надмолекулярной организации образцов (НМО) рассчитывали по методике [40].

В табл. 1–2 приведены данные по со-пиролизу исследуемых смесей. Из табл. 1 видно, что при проведении процесса можно получать 20,5% смолы, когда доля добавки ПЭТФ в смеси с БУ составляла 20%. При этом, по сравнению с пиролизом бурого угля, выход смолы увеличивался в 1,3 раза. Общая конверсия такой смеси в смолистые продукты и газы может достигать 59,4%. Причем, при

пиролизе только ПЭТФ выход смолы достигает 79,4%, а твердого остатка снижается до 5,9% при общей конверсии 94,1%.

Таблица 1. Материальный баланс со–пиролиза смеси БУ–ПЭТФ ($t = 800^{\circ}\text{C}$)

Добавка пластика, %	Продукты пиролиза, мас. %			Конверсия, мас. %
	Смола	Твердые	Газы	
-	16,3	44,2	39,5	55,8
5	16,7	43,5	39,8	56,5
10	18,5	42,7	38,8	57,3
20	20,5	40,6	38,9	59,4
100	79,4	5,9	14,7	94,1

Из табл. 2 видно, что повышение температуры со–пиролиза приводит к увеличению выхода смолы и газа со–пиролиза и к увеличению общей конверсии смеси в смолистые продукты и газы до 57,3%. Наибольший прирост выхода смолы наблюдается в температурном интервале $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, что составляет 75% от общего его количества. Следовательно, температура 600°C обеспечивает достаточно высокий выход смолы и дальнейшее ее повышение не является рациональным, поскольку существенного увеличения количества смолы не наблюдается.

Таблица 2. Материальный баланс со–пиролиза смеси БУ–ПЭТФ при различных температурах; добавка пластика 10 %

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продукты пиролиза, мас. %			Конверсия, %
	Смола	Твердые	Газы	
450	11,8	65,4	22,8	34,6
500	15,5	56,8	27,8	43,2
600	16,5	50,6	32,9	49,4
700	17,2	45,6	37,2	54,4
800	18,5	42,7	38,8	57,3

В табл. 3 приведены данные ^1H ЯМР-спектроскопии смол пиролиза, полученных из смеси БУ–ПЭТФ. Видно, что смолы, полученные из индивидуального бурого угля и в процессе со–пиролиза с добавками 5–10% пластика по содержанию ароматических

(11,9–12,2%) и алифатических (86,8–81,3%) протонов практически одинаковые, а соотношение $N_{ар}/N_{ал}$ в них колеблется в пределах 0,12–0,14. При этом смола содержит до 6,5% олефиновых соединений (N_F). Если со–пиролизу подвергали смесь, содержащую 20% пластика, это приводило к увеличению содержания ароматических протонов в смоле в 2 раза (23,8%), и увеличению соотношения $N_{ар}/N_{ал}$ до 0,31.

Таблица 3. Соотношение $N_{ар}/N_{ал}$ в смолах со–пиролиза, полученных при температуре 800°С

Добавка пластика, %	Доля протонов, %			$N_{ар}/N_{ал}$
	$N_{ар}$	$N_{ал}$	N_F	
-	11,9	86,8	1,3	0,13
5	10,5	86,3	3,2	0,12
10	12,2	81,3	6,5	0,14
20	23,8	73,1	3,1	0,31

Исходя из данных со-пиролиза и анализа полученных смол, можно сделать вывод, что в процессе термодеструкции смеси БУ–ПЭТФ (добавка пластика 5–20%) при температуре 800°С происходит интенсификация реакций ароматизации и деалкилирования, приводящих к увеличению степени ароматичности образующихся смол.

Пути взаимодействия БУ с ПЭТФ при со–пиролизе представлены на рис. 1. Можно предположить, что при низком содержании ПЭТФ в смеси 5–10% взаимодействие пластика с БУ идет по пути (а), когда смола, образующаяся в результате деструкции БУ, взаимодействует со структурными фрагментами ПЭТФ с образованием соединений, содержащих низкое количество ароматических фрагментов. При увеличении добавки ПЭТФ в смеси до 20%, образовавшейся из БУ смолы явно недостаточно для того, чтобы полностью взаимодействовать с деструктированными остатками терефталевой кислоты. В этом случае деструкция смеси идет по пути (б), когда непрореагировавшие остатки терефталевой кислоты взаимодействуют друг с другом. В результате этого образуется смола, в которой увеличивается содержание ароматических фрагментов.

В табл. 4 показано влияние добавки ПЭТФ в смеси на элементный состав полученных со-карбонизатов. Видно, что с

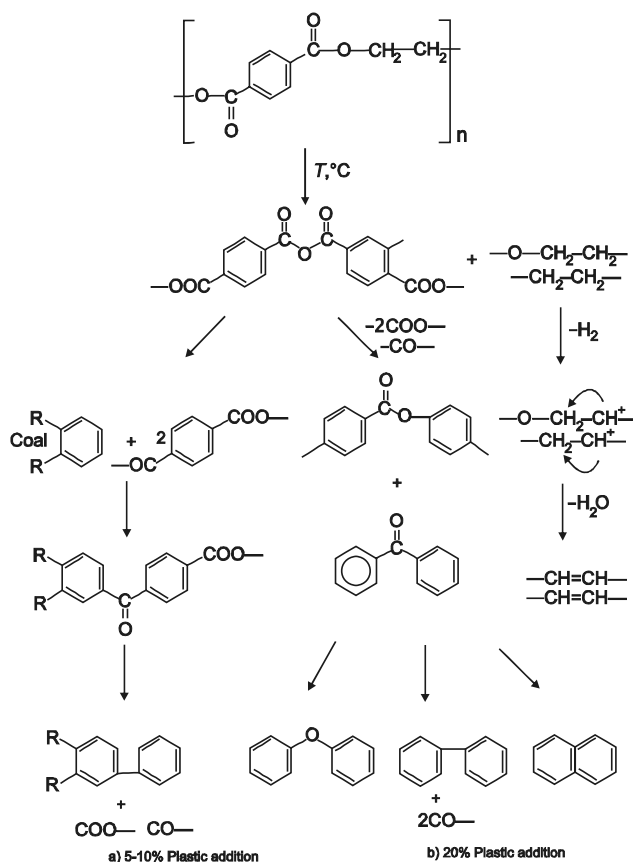


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая возможные пути взаимодействия БУ и ПЭТФ при со-пиролизе

увеличением добавки ПЭТФ в смеси в со-карбонизате увеличивается содержание углерода (С) с 60,9% у бурого угля до 79,1%, когда добавка пластика составляла 45 %. При этом количество водорода (Н) повышалось от 1,9% до 2,9%, а серы (S) снижалось с 2,4% до 1,3% соответственно.

Также в со-карбонизате снижается общее количество гетероатомов (O+N) и зольного остатка с 7,3 до 1,9% и 27,1 до 14,8% соответственно. Следовательно, по данным элементного анализа можно сделать вывод, что добавка ПЭТФ положительно влияет на качество со-карбонизата, в котором значительно снижается содержанием серы и золы и при этом повышается содержание углерода и водорода.

Таблица 4. Элементный состав со-карбонизатов, полученных из смеси БУ–ПЭТФ при температуре 800°С

Добавка пластика, %	Содержание элементов, вес. %				Зола, вес. %
	С	Н	S	O+N	
-	60,9	1,9	2,4	7,3	27,1
5	66,9	1,9	2,4	4,6	24,2
10	71,2	1,9	2,4	4,0	20,5
15	73,7	1,9	2,4	3,9	18,1
20	75,7	1,9	2,3	2,9	17,2
25	76,8	1,9	2,1	2,8	16,5
30	77,0	2,0	1,8	2,7	16,4
35	77,5	2,2	1,6	2,6	16,1
40	78,4	2,5	1,4	2,5	15,2
45	79,1	2,9	1,3	1,9	14,3
60	82,6	2,7	1,0	2,0	11,7
80	88,9	2,9	0,5	1,5	6,2
100	96,9	3,0	-	0,1	-

Из табл. 4 видно, что с увеличением в смеси добавки пластика до 80% можно получать со-карбонизат, в котором содержание углерода повышается с 60,9% (БУ) до 88,9% в со-карбонизате при одновременном снижении в нем золы (6,2%), гетероатомов (1,5%) и увеличении содержания водорода (2,9%). Также видно, что при пиролизе только ПЭТФ можно получать карбонизат, не содержащий золу и серу с содержанием углерода и водорода 96,6 и 3% соответственно.

В табл. 5–6 приведены данные РСА по влиянию температуры на НМО со-карбонизатов, полученных при различных температурах пиролиза из смеси БУ-ПЭТФ. Эти данные позволяют заключить, что трансформация НМО со-карбонизатов при нагревании существенно отличается от аналогичных процессов, протекающих при пиролизе бурого угля. Это свидетельствует об участии полимера в термохимических процессах.

Как видно из табл. 5, в температурном интервале полукоксования (500°С) происходит резкое уменьшение толщины пакета (L_c), очевидно за счет удаления полукоксового газа и смолы, и, соответственно, увеличения степени упорядоченности слоев в пакете (h/l_{002}). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается чередование стадий сшивки (600–700°С) и разрыва (800°С) двух пакетов углеродных сеток, что может быть связано с процессами

образования и разрушения эфирных и других кислородсодержащих групп, обеспечивающих трехмерную сшивку слоев в пакете (n) и изменение протяженности слоев (L_a).

Таблица 5. Влияние температуры пиролиза на параметры НМО со–карбонизатов, полученных из смеси БУ–ПЭТФ (добавка 10%)

$T, ^\circ\text{C}$	$L_c,$ нм	$L_a,$ нм	h/l_{002}	L_c/L_a	n
450	4,04	3,69	0,37	1,09	11,2
500	2,53	3,09	0,41	0,82	7,4
600	4,05	4,92	0,24	0,82	11,3
700	5,22	3,46	0,42	1,51	14,2
800	2,19	4,94	0,33	0,44	6,5
900	3,18	4,33	0,54	0,73	9,2
1000	2,35	5,77	0,41	0,41	6,9

Из табл. 6 видно, что количество добавки ПЭТФ в смеси с БУ также оказывает влияние на НМО полученных со–карбонизатов. Можно отметить, что добавка пластика 5–10% приводит к снижению величины параметра L_a (5,77–5,67 нм), по сравнению с карбонизатом, полученным из БУ, у которого рассчитанная величина параметра L_a составляет 8,66 нм при постоянном количестве слоев в пакете (9,1). Повышение количества ПЭТФ в смеси до 15% ведет к структурированию НМО, т.е. к росту параметра L_a до 8,65 нм и параметра h/l_{002} (0,43) у со–карбонизата при одновременном уменьшении количества слоев в пакете с 9,1 до 7,8. При добавлении 30% пластика наблюдается интересный эффект: размеры пакета углеродных сеток (L_c, L_a) такие же, как в присутствии 5% ПЭТФ, но степень упорядоченности системы (h/l_{002}) существенно выше, что может быть результатом усиления мезо– и внутримолекулярных взаимодействий в системе. Повышение добавки пластика в смеси (35–45%) приводит к снижению величины всех параметров НМО со–карбонизатов.

Следовательно, из приведенных данных РСА можно сделать вывод, что температура пиролиза 600–800 $^\circ\text{C}$ и добавки пластика в смеси 15 и 30% приводят к существенным изменениям в НМО со–карбонизатов.

Таблица 6. Влияние количества ПЭТФ в смеси с БУ на изменение НМО со–карбонизатов, полученных при 800°С

Добавка пластика, %	L_c , нм	L_a , нм	h/l_{002}	L_c/L_a	n
-	3,18	8,66	0,38	0,57	9,1
5	3,18	5,77	0,35	0,55	9,1
10	2,19	4,94	0,33	0,44	6,5
15	2,70	8,65	0,43	0,31	7,8
20	2,35	4,33	0,50	0,54	6,9
25	2,28	4,50	0,39	0,51	6,8
30	3,18	5,77	0,58	0,55	9,1
35	2,25	4,88	0,38	0,46	6,7
40	2,70	4,94	0,50	0,55	7,1
45	2,70	5,02	0,47	0,54	7,8

В табл. 7 приведен материальный баланс продуктов пиролиза, полученных при 800°С, из смеси БУ-ПЭТФ (общая навеска смеси 1 г.). Отличительной особенностью проведенных исследований является то, что предложенные навески позволяют моделировать смеси, в которых содержание пластика можно доводить 80%.

Таблица 7. Материальный баланс продуктов со–пиролиза, полученных из смеси БУ–ПЭТФ, при 800 °С

Добавка пластика, %	Смола, %	Карбонизат, %	Газы, %	Конверсия, %
-	16,3	44,2	39,5	55,8
20	20,5	40,6	38,9	57,3
40	26,0	35,0	39,8	65,0
60	35,4	25,6	39,0	74,4
80	40,8	22,1	37,1	77,9
100	46,5	12,1	41,4	87,9

Видно, что при содержании пластика в смеси 80%, выход со–карбонизата снижается в 2 раза по сравнению с БУ (44,2%). Одновременно такая добавка пластика способствует увеличению выхода смолы до 40,8%, что в 2,2 раза больше по сравнению с БУ (16,3%). Конверсия смеси может достигать 77,9%. При пиролизе ПЭТФ выход смолы может доходить до 46,5%, карбонизата — 12,1%, а его общая конверсия составляет 87,9%.

Таким образом, было показано, что при изменении условий проведения эксперимента можно целенаправленно получать продукты пиролиза, содержащие как максимальное количество смолистых продуктов, так и со-карбонизата с низким содержанием золы и серы.

В таблице 8 приведена характеристика со-карбонизатов, полученных из смеси БУ-ПЭТФ при различных температурах пиролиза.

Из табл. видно, что температура пиролиза и добавка пластика в смеси значительно влияют на выход со-карбонизата и выход спекшегося в «королек» со-карбонизата. При повышении температуры пиролиза выход со-карбонизата снижается с 56,8 до 42,7% (добавка пластика 10%) и с 39,6 до 35,0% (добавка пластика 40%).

Таблица 8. Характеристика со-карбонизатов, полученных из смеси БУ-ПЭТФ при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Добавка пластика, %	Выход со-карбонизата, %	Спекшийся в королек, % (фракция более 0,5 мм)	Не спекшийся остаток, % (фракция 0–0,5 мм)
500	10	56,8	20,2	79,8
-"-	20	51,7	35,6	64,4
-"-	30	45,0	55,3	44,7
-"-	40	39,6	79,4	20,6
600	10	50,6	24,2	75,8
-"-	20	44,4	42,2	57,8
-"-	30	38,8	66,0	34,0
-"-	40	37,2	82,3	17,7
700	10	45,6	31,3	68,7
-"-	20	41,8	51,8	48,2
-"-	30	38,7	74,1	25,9
-"-	40	36,6	84,7	15,3
800	10	42,7	45,5	44,5
-"-	20	40,6	66,2	32,8
-"-	30	37,9	75,0	25,0
-"-	40	35,0	85,3	14,7

Также видно, что добавка пластика в смеси положительно влияет на спекающуюся способность со-карбонизата. Так при температуре 500°С количество спекшегося в «королек» со-карбонизата возрастает от 20,2% до 74,9% от общего его количества. С увеличением температуры пиролиза (600–800°С) и повышением количества добавки пластика в смеси (10–40%) выход спекшегося в «королек» со-карбонизата возрастает с 24,2 до 45,5 % (добавка пластика 10 %) и с 82,3 до 85,3% (добавка пластика 40%). Можно отметить, что при повышении количества добавки пластика в смеси влияние температуры пиролиза на выход спекшегося в «королек» со-карбонизата существенно снижается.

Для установления взаимосвязи между температурой пиролиза, добавкой пластика в смеси и физико-химическими характеристиками со-карбонизата, методом БЭТ была измерена удельная поверхность

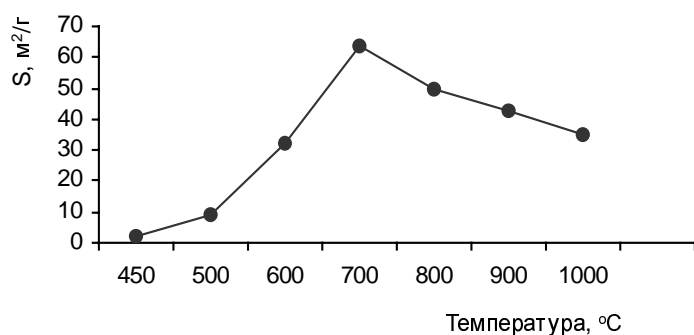


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза на развитие удельной поверхности со-карбонизатов, полученных из смеси БУ-ПЭТФ (10%) при различных температурах процесса

полученных со-карбонизатов (рис. 2–3). Из рис. 2 видно, что со-карбонизат, полученный из смеси, содержащей 10% пластика при 700°С имеет наибольшую удельную поверхность (64 м²/г). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению поверхностных характеристик со-карбонизата до 35 м²/г (1000°С).

Из рис. 3 видно, что количество добавки ПЭТФ в смеси с БУ также значительно влияет на развитие удельной поверхности полученных при 800°С со-карбонизатов. С увеличением количества добавки пластика в смеси до 30% наблюдается практически линейное увеличение удельной поверхности до 124 м²/г с последующим снижением до 53 м²/г при содержании добавки пластика в смеси 45%.

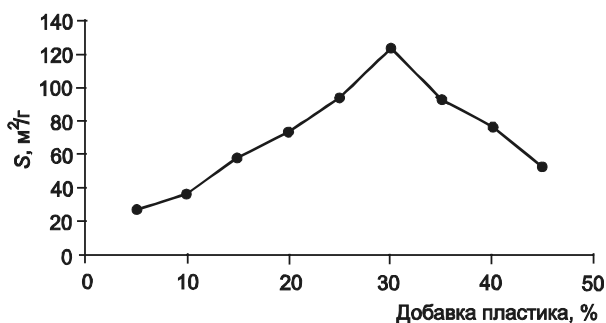


Рис. 3. Изменение удельной поверхности со-карбонизатов, полученных из смеси БУ и различных количеств ПЭТФ при температуре 800°С

Для подтверждения оптимального состава смеси, при котором образуется со-карбонизат с наилучшими поверхностными характеристиками

методом БЭТ проанализированы наработанные ранее со-карбонизаты (500-800°C) с содержанием пластика 10–40% (рис. 4). Видно, что оптимальными для проведения процесса пиролиза являются смеси, содержащие 30% пластика. При этом полученные при температуре 700°C со-карбонизаты обладают наибольшей удельной поверхностью 149 м²/г. Можно отметить, что при проведении пиролиза при температурах 600 и 800°C также можно получать со-карбонизат с достаточно хорошо развитой системой пор (124 м²/г).

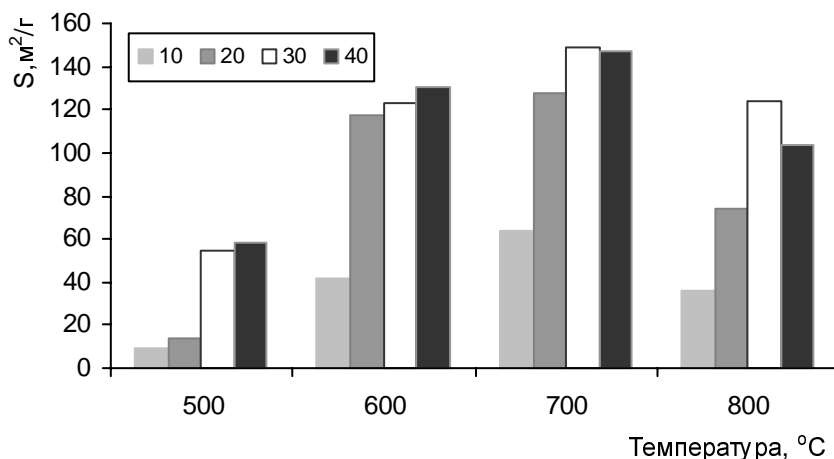


Рис. 4. Влияние температуры пиролиза и количества добавки пластика в смеси на развитие удельной поверхности со-карбонизатов

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальными условиями для получения со-карбонизатов с хорошо развитой удельной поверхностью, являются смеси, полученные при 700°C и содержащие 30% пластика.

В табл. 9 приведены данные двух стадийного процесса карбонизации-активации БУ, ПЭТФ и приготовленных на их основе смесей. Как видно из табл. по предложенной методике активации из смеси, содержащей 30% пластика 30%, при 700°C можно получать АУ с удельной поверхностью 244 м²/г. Увеличение количества добавки ПЭТФ в смеси (40%) или повышение температуры активации (750–800°C) не имеет существенного влияния на развитие удельной поверхности АУ (210–230 м²/г). При этом с увеличением температуры активации и добавки ПЭТФ в смеси выход АУ увеличивается с 81,7% до 89,0% (700°C), а выход АУ, полученного при 800°C составляет 91,5%. Также видно, что активация карбонизата, полученного из ПЭТФ в реакторе с неподвижным слое, ведет к существенному увеличению удельной поверхности АУ, которое достигает 370 м²/г. Активация карбонизата, полученного в муфельной печи при ограниченном доступе воздуха позволяет получать АУ с удельной

поверхностью 405 м²/г. Удельная поверхность АУ, полученного из БУ, может достигать 443 м²/г.

Таблица 9. Данные двухстадийного процесса карбонизации–активации смеси, состоящей из БУ и ПЭТФ

Температура, °С	Добавка пластика, %	Карбонизация		Активация	
		Выход со–карбонизата, %	S _{БЭТ} , м ² /г	Выход АУ, %	S _{БЭТ} , м ² /г
700	10	45,6	64	81,7	168
-'-	20	41,8	128	83,7	220
-'-	30	38,7	149	86,5	244
-'-	40	36,6	147	89,0	210
750	30	38,3	135	83,5	234
800	30	37,9	124	91,5	230
800	-	44,2	156	63,0	443
800	100	12,1	3	77,6	370
800*	100	7,1	290	60,0	405

*Примечание: Карбонизат, полученный в муфельной печи с ограниченным доступом кислорода

В табл. 10 приведены данные по влиянию времени активации на развитие удельной поверхности АУ. Для этого со–карбонизат, полученный при температуре 700°С, из смеси БУ и ПЭТФ (30%), подвергали активации по ранее предложенной методике. Видно, что увеличение времени активации (20 мин.) позволяет увеличить удельную поверхность АУ до 408 м²/г. При этом выход АУ существенно снижался с 86,5% (0 мин) до 29,3% в течение 30 мин активации. Увеличение времени процесса (30 мин) не приводит к дальнейшему развитию удельной поверхности АУ (383 м²/г). Следовательно, оптимальным временем активации со-карбонизатов является время 10–20 мин.

Таблица 10. Данные по активации со–карбонизата, полученного из смеси БУ–ПЭТФ (30%), при температуре 700°С

Время, мин	Активация	
	Выход АУ, %	S _{БЭТ} , м ² /г
0	86,5	244
10	60,0	355
20	42,0	408
30	29,3	383

В табл. 11 приведены данные активации карбонизата ПЭТФ, полученного в муфельной печи при 800°С. Видно, что увеличение времени активации до 60 мин позволяет получать АУ с хорошо развитой удельной поверхностью (1017 м²/г), что в 2,5 раза выше по сравнению с АУ, полученным при 800°С за время 0 мин. Однако при этом наблюдалось значительное снижение выхода АУ с 60,0% (0 мин.) до 6,7% (время 60 мин.).

Таблица 11. Данные по активации карбонизата ПЭТФ, полученного при температуре 800°С в муфельной печи с ограниченным доступом воздуха

Время, мин	Активация	
	Выход АУ, %	S _{БЭТ} , м ² /г
0	60,0	405
10	55,5	495
20	44,5	638
30	33,7	787
45	23,4	963
60	6,7	1017

Следовательно, оптимальной температурой термической утилизации отходов ПЭТФ является температура до 800°С. Данные условия эксперимента позволяют получать смолу с низким содержанием ароматических соединений и со-карбонизат, из которого в дальнейшем можно получать АУ с развитой удельной поверхностью.

Таким образом, исходя из данных табл. 9–11 можно сделать вывод, что предложенная методика двух стадийной активации бурого угля и пластика или смесей, составленных на их основе, позволяет получать АУ с хорошо развитой удельной поверхностью, которые можно использовать практически для очистки воды от нефтеотходов и различных химических загрязнителей.

Для утилизации отходов ПЭТФ в процессе со-пиролиза с БУ предлагается использование следующей технологической блок-схемы (рис. 5). Отходы пластика поступают в аппарат для предварительного уплотнения (1), затем уплотненный пластик направляют в пресс горячего прессования (2) где он сжимается в монолитные блоки. Последние измельчаются в камере (3), из которой пластик попадает в бункер (4), а бурый уголь – в бункер, снабженный дозатором (5) и далее в смеситель (6), где они смешиваются в определенных весовых соотношениях. Из смесителя (6) приготовленная смесь подается в реактор (7), где при температурах до 800°С происходит ее

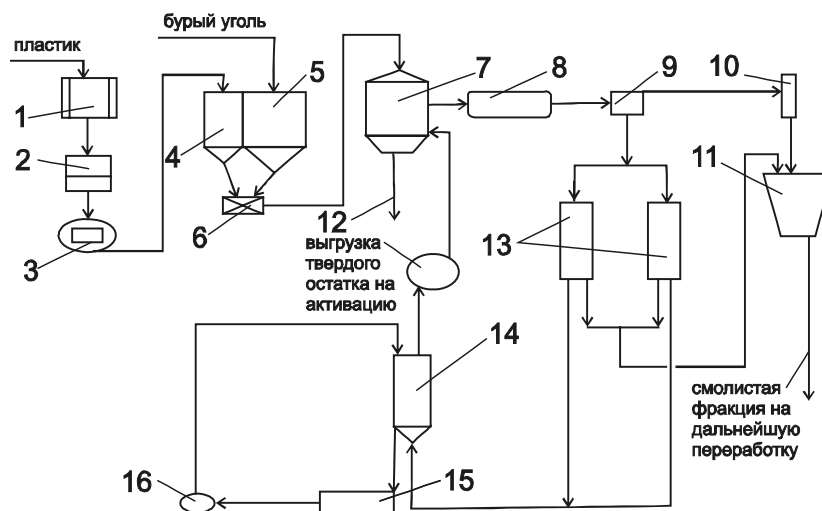


Рис. 5. Технологическая блок-схема утилизации отходов ПЭТФ в процессе со-пиролиза с БУ

термическая деструкция. В системе вакуум-машиной (13), создается вакуум, необходимый для предотвращения попадания парогазовой смеси в атмосферу и уменьшения энергетических затрат на обогрев реактора.

Образовавшаяся в процессе пиролиза парогазовая смесь отводится в условиях вакуума из реактора через холодильник (8), в котором охлаждается горячим паровым конденсатом, в фазоразделитель (9), где происходит отделение смолы от смеси пиролизных газов и паров жидкой фракции. Сконденсировавшиеся жидкие продукты из фазоразделителя (9) стекают через гидрозатвор (10) в сборник жидких продуктов (11), а парогазовая смесь направляются в один из конденсаторов намораживания (12), охлаждаемых холодным маслом, где происходит конденсация и кристаллизация паров смолистой фракции не сконденсировавшихся в холодильнике (8). Конденсаторы намораживания (11), включаются в

работу попеременно (один в работе, другой в резерве). В работе находятся определенное количество часов, после чего ставятся на «плавку» (перекрывается подача газов и вакуумирование, закрывается холодное масло и открывается подача горячего). По окончании «плавки» смолистая фракция из конденсатора намораживания сливается в сборник для смолы (11), откуда затем направляется на дальнейшую переработку. Из конденсатора намораживания (12) газы поступают в барометрический промыватель (14), заполненный кольцами Рашига или другой насадкой, снабженный брызгоулавливателем, где промываются раствором щелочи, или другой нейтрализующей жидкости. В зависимости от состава газов и их объемов могут использоваться несколько скрубберов орошаемых различными нейтрализующими растворами. Щелочь циркулирует в замкнутом контуре: емкость для щелочи (15) — насос (16) — скруббер (14) — емкость для щелочи (15), заменяясь по мере необходимости. Очищенные газы используются для обогрева реактора. По окончании процесса производится выгрузка твердого остатка, который может использоваться как технологическое топливо, либо после проведения стадии активации в качестве адсорбента в химической промышленности. Все линии до скруббера (скрубберов) включительно, между аппаратами (7), (8), (9), (10), (12), (14), по которым движется пиролизный газ, либо жидкая фракция обогреваются паром. Аппараты (7), (8), (9), (10), (12), (14) находятся под вакуумом.

Таким образом, проведение со-пиролиза для утилизации пластика позволит вовлечь в процесс переработки низкосортные бурые угли Украины, которые до настоящего времени не находят должного не топливного использования, позволит получить дополнительное количество смолы с низким содержанием алифатических фракций, которые в дальнейшем можно использовать для получения моторных топлив или углеводородов различных классов.

Выводы

1. Предложен процесс со-пиролиза смеси БУ–ПЭТФ, позволяющей одновременно решить две важнейшие народнохозяйственные задачи: утилизировать отходы пластика и рационально использовать малокалорийные бурые угли.
2. Установлено, что неспекающийся БУ, в отличие от каменных углей требует значительного количества пластика (30%), чтобы получить спекшееся обгазованное твердое топливо с высоким

содержанием углерода и водорода, низким содержанием гетероатомов и золы. Полученный со-карбонизат хорошо активизируется, образуя АУ с развитой удельной поверхностью. Малые дозы кислорода ускоряют этот процесс.

3. Важнейшая сторона предлагаемого способа – возможность, варьируя температурой и количеством пластика в смеси, увеличить долю ценных смолистых продуктов до ~ 40% от органической массы загружаемой смеси.

Литература

1. Коринько И.В., Горох Н.П., Концедал Н.В., Кроник В.С., Ришевский Н.Д., Неелов И.П. Мониторинг образования и утилизации промышленных бытовых отходов // Сб. науч. ст. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2000. — С. 53–57.

2. Сидоров И.С., Ладыженский М.В. Новые подходы в утилизации отходов на юге Украины на примере города Южный // Сб. науч. ст. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 1999. — С. 176–179.

3. Ермаченко А.Б., Денисенко В.И., Ермаченко Т.П., Пономарева И.Б. Эколого-гигиенические вопросы утилизации и обезвреживания бытовых отходов // Сб. науч. ст. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2002. — С. 77–80.

4. Лойко Д.П., Стрижак Т.А., Федорко В.И. Социально-экономические проблемы утилизации полимерных отходов в Донецком регионе // Мат. регион. науч.-практ. конф. «Стратегия управления социально-экономическим развитием региона на период до 2010 года (Донецкая обл. – 2010)» 28-30 сент. 1999 г., Донецк: ИЭПИ НАН Украины, Юго-Восток, 1999. — С. 101–106.

5. Кисилевская А.Ф. Аналитическая оценка состояния поведения с твердыми бытовыми отходами и тенденция развития их переработки // Сб. науч. ст. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2000. — С. 156–162.

6. Крутоголов В.А., Щербаков С.В. Возможности термической утилизации отходов // Сб. науч. ст. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2002. — С. 135–139.

7. van Heek K.H., Strobel B.O., Wanzl W. Coal utilization processes and their application to waste recycling and biomass conversion // Fuel, 1994. — V. 73. — № 7. — P. 1135–1143.

8. Fink M., Fink J.K. Usage of waste products from thermal recycling of plastics waste in enhance oil recovery or in-situ coal conversion // DGMK – Tagungsbericht 9802, 1998. — P. 237–244.

9. Kalos M. Co-pyrolysis of carbochemical compounds with waste plastic material // DGMK – Tagungsbericht 9802, 1998. — P. 271–278.

10. Muller D., Heschel W. Pyrolysis of plastic wastes in a novel continuous reactor for manufacturing of tailored activated carbon types. Eurocarbon- 2000, Berlin, Germany, 2000. — V. 1. — P. 23–24.

11. Картель Н.Т., Герасименко Н.В., Николайчук А.Д., Цыба Н.Н., Миронюк Т.И., Ковтун Г.А. Переработка полиэтиленовой крошки из пластиковой

тары в высокопористый адсорбирующий материал // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2002. — № 5. — С. 35–38.

12. Парфенюк А.С., Антонюк С.И., Топоров А.А. Диоксины: проблема техногенной безопасности технологий термической переработки углеродистых отходов // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2002. — № 6. — С. 40–44.

13. Горда В.И., Кульченко В.В. Энергетический комплекс утилизации бытовых отходов на базе высокотемпературного электропиролиза // Сб. докл. науч.-практ. конф. «Донбас-2020: охорона довкілля та екологічна безпека», 2001. — Т. 1. — С. 169–172.

14. Егоров В.М., Кутовой П.М., Гончаров В.Ф., Косточкин А.Р., Глухенький А.Г., Неелов И.П., Стреленко А.Ф. О применении твердых полимеров в коксовании // Кокс и химия, 1984. — № 10. — С. 15–19.

15. Егоров В.М., Кутовой П.М., Гончаров В.Ф., Неелов И.П., Косточкин А.Р., Стреленко А.Ф., Семененко М.В. Влияние твердых полимеров на спекаемость углей // Химия твердого топлива, 1985. — № 6. — С. 87–92.

16. Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Бутузов Г.Н., Исаева Л.Н., Шевкопляс В.Н., Бульга О.С., Jankowska A. Перспективность полукоксования и коксования углей с добавками пластика // Труды IV международной науч.-практ. конф. «Экологические проблемы индустриальных мегаполисов». Москва (РФ), 5-7 июня 2007. — М., 2007. — С. 142–146.

17. Uzumkesici E.S., Casal-Banciella M.D., McRae C. Snape C.E., Taylor D. Co-processing of single plastic waste streams in low temperature carbonization // Fuel, 1999. — V. 78. — № 14. — P. 1697–1702.

18. Суринова С.И., Малышенко В.С. Получение медицинских сорбентов из ископаемых углей // Химия твердого топлива, 1996. — № 4. — С. 39–43.

19. Nomura S., Kato K., Nakagawa T., Komaki I. The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization // Fuel, 2003. — V. 82. — № 14. — P. 1775–1782.

20. Nomura S., Kato K. The effect of plastic size on coke quality and coking pressure in the co-carbonization of coal/plastic in coke oven // Fuel, 2006. — V. 85. — № 1. — P. 47–56.

21. Sakurovs R. Interactions between coking coals and plastics during co-pyrolysis // Fuel, 2003. — V. 82. — № 15–17. — P. 1911–1916.

22. Garcia-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Gallegos C. Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen // Fuel, 2006. — V. 85. — № 7. — P. 936–943.

23. Boavida D., Abelha P., Gulyurty I., Cabrita I. Co-combustion and non-recyclable paper and plastic waste in a fluidized bed reactor // Fuel, 2003. — V. 82. — № 15–17. — P. 1931–1938.

24. Matsuzawa Y., Mae K., Hasegawa I., Suzuki K., Fujiyoshi H., Ito M., Ayabe M. Characterization of municipal waste as substitute for coal fuel // Fuel, 2007. — V. 86. — № 1–2. — P. 264–272.

25. Vasile C., Brebu M.A., Karayildirim T., Darie H. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading // Fuel, 2007. — V. 86. — № 4. — P. 477–485.

26. Осипов А.М., Носырев И.Е., Бойко З.В., Грищук С.В. Влияние газовой среды на эффект синергизма при совместном ожижении сернистых углей и полиолефинов // Химия твердого топлива, 2003. — № 6. — С. 66–71.

27. Осипов А.М., Попов А.Ф., Грищук С.В., Носырев И.Е., Бойко З.В. Производство синтетического топлива совместной переработкой ископаемых углей и отходов пластмасс (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2004. — № 4. — С. 26–35.

28. Orinak A., Halas L., Amar I., Andersson J.T., Adamova M. Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production // Fuel, 2006. — V. 85. — № 1. — P. 12–18.

29. Kruszewska K. The use of reflectance to determine macerals composition and the reactive-inert ratio of coal components // Fuel, 1989. — Vol. 68. — N 6. — P. 753–757.

30. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Иванов И.А., Бровченко А.Л. Влияние структурных параметров на выход летучих веществ из углей и мацералов // Химия твердого топлива, 2004. — № 5. — С. 32–41.

31. Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Збыковский Е.И., Бутузов Г.Н. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов // Углекимический журнал, 2003. — № 3–4. — С. 7–12.

32. Осипов А.М., Лящук С.Н., Бойко З.В., Грищук С.В. Влияние состава сернистых углей Украины на выделение сероводорода при гидрогенизации // Химия твердого топлива, 2003. — № 5. — С. 68–75.

33. Иванов И.А., Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Применение расширенного базиса структурных параметров для расчета энтальпии и атомизации соединений, моделирующих строение углей // Химия твердого топлива, 2003. — № 1. — С. 30–41.

34. Иванов И.А., Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М. Регрессивные зависимости технологических показателей углей от их элементного состава // Химия твердого топлива, 2003. — № 5. — С. 9–16.

35. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств // Кокс и химия, 2003. — № 4. — С. 3–7.

36. Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Лящук С.Н. Применение регрессионного анализа для оценки количественных показателей углеобразователей и углей ряда метаморфизма // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. — № 6. — С. 167–171.

37. Шевкопляс В.Н., С.Н. Лящук, Бутузова Л.Ф. Оценка качественных характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. — № 3. — С. 180–184.

38. Климова В.А. Основные микрометоды анализа углеродсодержащих материалов. — М.: Химия, 1967. — 208 с.

39. Саранчук В.И., Русчев Д., Семененко В.К., Галушко Л.Я., Макарова К., Пашенко Л.В., Темерова Г.П. Окисление и самовозгорание твердого топлива. — Киев: Наукова думка, 1994. — 264 с.

40. Саранчук В.И., Айруни В.И., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства. — Киев: Наукова думка, 1988. — 191 с.

30.04.08