

ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЛАСТИКА В СМЕСИ С БУРЫМИ УГЛЯМИ ДНЕПРОВСКОГО БАССЕЙНА

Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Булыга О.А., Исаева Л.Н.
Институт физико-органической химии и углехимии им.
Л.М.Литвиненко НАН Украины,
Донецкий национальный технический университет

Показана перспективность термического способа переработки отходов пластика в смеси с бурными углями Днепровского бассейна. Установлено влияние добавок пластика (5-20 %), температуры (450-800 °С) и времени процесса (0-120 мин.) на выход продуктов со-пиролиза. Данный подход позволяет получать до 18,8 % смол, которые являются ценным сырьем для химической промышленности

Традиционные способы утилизации отходов пластика, такие как складирование, вывоз и захоронение или сжигание, осуществляемые для уменьшения вредного воздействия на окружающую среду, мало эффективны. В последнее время все более широко изучаются методы термической переработки пластика, которые являются экономически эффективными и могут быть экологически безопасными, и при этом позволяют получать новые синтетические продукты, имеющие народно-хозяйственное значение. На сегодня отходы пластика используются в качестве пластифицирующих агентов, улучшающих спекание угля, для получения синтетического газа, смолистых продуктов или активных углей. Чтобы повысить эффективность термического процесса, предлагается проводить утилизацию отходов пластика в смеси с ископаемыми углями, прежде всего, с низкосортными бурными углями Днепровского бассейна, которые на сегодня практически не используются в технологических процессах переработки.

В данной работе была поставлена цель установить закономерности термической деструкции отходов пластика - полиэтилентерефталата $(-C_6H_4C_2O_4C_2H_4-)_n$ совместно с бурными углями, оценить перспективность применения среднетемпературного

со-пиролиза (800 °С) для переработки угля и отходов пластика; анализ состава полученных смол методами ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии.

Для проведения исследований был взят бурый уголь Днепровского бассейна следующего состава: W^a =45,6 %; A^d=8,9 %; S^d_i=2,0 %; V^{daf}=65,7 %; C^{daf}=66,8 %; H^{daf}=5,3 %; O+N^{daf}=29,9 %. Перед проведением исследований на основе бурого угля и пластика готовили смеси, в которых содержание пластика составляло - 5, 10, и 20 %. Закономерности термодеструкции образцов бурого угля, пластика и приготовленных смесей (фракция ≤ 0,2 мм) изучали методом дериватографии. Навеску образцов (200–500 мг) нагревали до температуры 900 °С со скоростью - 10 °С/мин.

Использование метода дериватографии на первоначальном этапе исследований позволило изучить ход термодеструкции бурого угля, оценить его термохимическую совместимость с отходами пластика с целью их совместной переработки. Основные критерии такой оценки следующие. Во-первых, близость интервалов основного термического разложения (ОТР) бурого угля и углеродсодержащих отходов и, во-вторых, по анализу кривых дериватограмм выбрать в интервале 20-900 °С оптимальные температурные условия для проведения последующего со-пиролиза. Было установлено, что бурый уголь обладает хорошей термохимической совместимостью с пластиком. Температурные интервалы ОТР бурого угля и пластика близки и находятся в области 205-520 и 325-465 °С, а температуры T_{max} (максимальная скорость потери массы) составляют 380 и 405 °С соответственно. Ход термодеструкции изученных смесей и интервалы ОТР колеблется в пределах 195-545 °С, а температуры T_{max} лежат в узком интервале (375-385 °С), что является подтверждением термохимической совместимости бурого угля и пластика, а смеси, составленные на их основе можно использовать в совместном процессе переработке (со-пиролизе)

Данные расчета потери массы (Δm) и средней скорости потери массы ($V_{\Delta m}$) для исследуемых образцов во всем температурном интервале термодеструкции (20-900 °С) и в интервале ОТР показали, что для исследуемых смесей (добавка пластика 5-20 %) основное термическое разложение протекает в интервале температур 195-545 °С. При этом, рассчитанные величины Δm и $V_{\Delta m}$ для бурого угля и смесей, значительно отличаются друг от друга (0,10-0,15 мг/г·с), что может быть следствием проявления неаддитивности в системе (бурый уголь-пластик) при проведении термодеструкции в данном температурном интервале. Наибольшие значения Δm и $V_{\Delta m}$ в интервале ОТР (325-465 °С) получены для пластика 772,7 мг/г и 4,55

мг/г·с соответственно, что в первую очередь связано с однородностью его структуры и наличием связей, которые активно разрушаются при данных температурах.

Из данных дериватографии было сделано заключение, что при проведении со-пиролиза необходимо учитывать ход термодеструкции полиэтилентерефталата и проводить процесс при температурах выше 400 °С. Конечными температурами процесса являются температуры 800-900 °С, при которых практически полностью происходит деструкция пластика (98,2-99,1 %).

Для проведения со-пиролиза приготовленные смеси (5 г) фракцией менее 0,5 мм загружали реактор с неподвижным слоем и нагревали со скоростью 25 °С/мин в интервале температур 450-800 °С, в котором изучалось влияние добавки пластика (5-20 %) и времени пиролиза (0-120 мин.) при 600 °С на ход процесса. По окончании эксперимента подсчитывали материальный баланс со-пиролиза и определяли оптимальные параметры процесса для эффективной переработки пластика, с целью повышения выхода смолы. Установлено, что при проведении процесса со-пиролиза можно получать 18,8 % смолы, когда добавки пластика в смеси с бурым углем достигала 10 %. При этом, по сравнению с пиролизом бурого угля, выход смолы увеличивался в 1,2 раза. Общая конверсия смеси в смолистые продукты и газы может достигать 58,4 %, когда добавка пластика в смеси достигала 20 %. Причем, добавка пластика в смеси 20 % приводила к снижению выхода смолы со-пиролиза, что, по-видимому, связано с протеканием процессов конденсации и газообразования.

Повышение температуры со-пиролиза приводит к увеличению выхода смолы со-пиролиза и к увеличению общей конверсии смеси в смолистые продукты и газы до 57,8 %. Наибольший прирост смолы наблюдается в температурном интервале 500-600 °С, что составляет 75 % от общего его количества. Следовательно, температура 600 °С обеспечивает достаточно высокий выход смолы и дальнейшее ее повышение не является рациональным, поскольку существенного прироста смолы не наблюдается.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что увеличение содержания пластика в смеси более 5 % ведет к снижению интенсивности полос поглощения при 2940 и 1450 см⁻¹ (колебания С-Н связи алифатических СН₂- и СН₃-групп) при одновременном увеличении интенсивности полос поглощения при 725 см⁻¹ (С-Н связь в ароматическом кольце) приводит к увеличению в составе смолы ароматических фрагментов. Повышение интенсивности полосы при

1270 см⁻¹ и появление новых полос при 1320 и 1180 см⁻¹ (С–О связь эфиров) указывает на протекание реакций конденсации по ОН–группам. Появление дополнительных полос поглощения с максимумом при 3150 и 2625 см⁻¹ можно отнести за счет появления нового типа особо прочных ассоциированных ОН–групп соответственно в фенолах и карбоновых кислотах, которые не декарбоксилируют при 800 °С вследствие влияния стерического фактора.

Методом ¹Н ЯМР-спектроскопии было определено, что с увеличением содержания пластика в смеси, растет доля ароматических и фенольных протонов в смоле (9,4-5,5 м.д.), преимущественно, за счет стерически затрудненных групп (более 8,3 м.д.). Одновременно происходит экстремальное изменение сигнала (5,6-4,2 м.д.), относящихся к сигналу олефиновых протонов за исключением алифатических протонов, поглощающих при 1,5-1,0 м.д. Учитывая строение исходных веществ и предложенную выше схему процесса, наличие таких протонов можно отнести за счет СН₃– и СН₂– групп, присоединенных к кислородсодержащим группам (СОО–).

Повышение содержания пластика в смеси приводит к тому, что доля алифатических протонов в смоле снижается с 86,3 % (добавка пластика - 5 %) до 73,1 % (20 %). Видно, что при содержании пластика в смеси 10 % доля олефиновых протонов (6,1-4,2 м.д.) в смоле увеличивалось до 6,5 %. Следовательно, оптимальными смесями для получения олефиновых соединений являются смеси, содержащие 5-10 % пластика.

Таким образом, основным преимуществом термического способа утилизации отходов пластика является вовлечение в процесс переработки низкосортных бурых углей Украины, которые до настоящего времени не находят широкого практического применения в различных термических процессах и получение смолы со–пиролиза (18,8 %), которая является химическим сырьем для получения моторных топлив или углеводородов различных классов.