

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Г. О. Торосян, А. А. Исаков*

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию 17.10.2017 г.

Разработан способ утилизации полимерных отходов (остатки пластиковой упаковки, медицинские отходы, отработанные резинотехнические изделия и другие), накопление которых представляет опасность с точки зрения загрязнения окружающей среды. В основе способа лежит технология получения топлива в результате проведения пиролиза полимерных отходов. Реакцию пиролиза проводят в температурном интервале 350 – 600°C при атмосферном давлении. В результате пиролиза получают пригодные для дальнейшего применения в качестве топлива различные жидкие нефтеподобные фракции, которые являются углеводородной смесью сложного состава, а также горючий газ, пригодный для сжигания с целью получения энергии.

Ключевые слова: утилизация отходов, переработка полимеров, пиролиз, альтернативное топливо.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы нашли применение во всех отраслях промышленности, начиная с пищевой и заканчивая машиностроительной индустрией. Отходы производств полимерных материалов представляют собой потенциальный источник ценных углеводородов, который используется, не вполне эффективно, если учесть что их объемы постоянно увеличиваются, образуя огромные площади отвалов и захоронений из биологически устойчивых веществ. Полимерные отбросы часто присутствуют в смеси с различными материалами, такими как стекло, металлы, бумага и др. Типичным примером являются пищевые упаковки с ламинированным слоем и алюминиевой подложкой. Период разложения такого мусора в естественных условиях составляет более 200 лет.

В то же время под воздействием ультрафиолетового спектра солнечного излучения в течение всего периода разложения в атмосферу, а также литосферу и гидросферу переходят весьма токсичные соединения, в том числе и вновь образующиеся под воздействием этого излучения. В итоге, несмотря на многочисленные преимущества пластмассовых изделий, существует экологическая проблема мирового масштаба, а именно вопрос грамотной утилизации полимерных материалов, в противном случае в недалеком будущем человечество будет погребено под горами токсичного полимерного мусора.

Проблема осложняется тем, что полимеры нельзя утилизировать сжиганием, что является самым дешевым способом, так как при этом в атмосферу выбрасывается огромное количество вредных веществ, таких как хлористый и фтористый водород, фосген, цианистые, а также содержащие диоксин соединения, обладающие канцерогенным действием. Следовательно, возникает необходимость в разработке экологически безопасных методов утилизации полимеров.

Одним из наиболее эффективных методов переработки полимерных отходов является пиролиз - термическая деструкция исходного материала без доступа кислорода на всех стадиях процесса. Пиролиз способствует созданию современных безотходных технологий утилизации отходов и максимально рациональному использованию природных ресурсов. Конечные продукты пиролиза представляют собой ценное сырье для выработки топлив или товарных химических веществ [1]. Разработанный нами способ не предусматривает никаких выбросов в атмосферу, которые неизбежны при традиционном сжигании органических соединений.

При пиролизе полимерные отходы подвергают обработке при высоких температурах. Процессы пиролиза могут протекать при разных температурных режимах, которые можно условно разделить на:

- Низкотемпературный пиролиз (450-900°C). При таком режиме выход газа минимален, а количество твердого остатка и жидких фракций максимально.
- Высокотемпературный пиролиз (свыше 900°C). Выход газов при данном режиме максимален, а выход жидких веществ минимален, т. е. при данном методе пиролиза образуется минимальное количество отходов.

Продукты пиролиза с экологической точки зрения безопасны и впоследствии могут быть использованы в качестве топлива или для переработки в другие ценные продукты.

Наиболее ценные составляющие продуктов получаемые в результате пиролиза полимерных материалов: бензол, толуол, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы, стирол, изопрен, ацетон, нафталин, кумарон, крезолы, фенантрен, антрацен, пиррол, азотсодержащие: карбазол, индол, пиридиновые и пиколиновые соединения, серосодержащие: тиофен, сероуглерод и др.

В настоящее время существуют технологии, позволяющие после обработки отходов использовать жидкую фазу, образующуюся при пиролизе, в качестве синтетического топлива для печных установок или двигателей внутреннего сгорания.

Газы, полученные в процессе пиролиза, пригодны для использования в качестве источника тепловой энергии.

Оставшийся после пиролиза зольный остаток можно брикетировать и использовать в качестве твердого печного топлива.

Таким образом, при пиролизе полимеров уничтожается и утилизируется приблизительно 99% вредных веществ, которые были использованы в производстве полимеров.

Однако существуют некоторые вопросы технического характера, влияющие на рентабельность пиролитической утилизации полимеров в целом.

Главным недостатком пиролиза является необходимость предварительной сортировки отходов. При использовании для пиролиза неотсортированных отходов, получить из него значительное количество жидкого топлива либо иных полезных веществ со стабильными характеристиками весьма затруднительно. В некоторой степени вопрос решает применение катализаторов, которые способствуют более полной переработке полимеров, но и это решение требует наличия катализаторов с соответствующими характеристиками.

Таким образом, комплексное решение всех вопросов, связанных с переработкой полимеров с целью утилизации, позволит не только добиться снижения объемов их захоронения, но и получить весьма ощутимый экономический эффект. В этой связи целью настоящего исследования была разработка эффективного безотходного способа утилизации полимерных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на пилотной пиролизной установке, собранной в нашей лаборатории [3]. Схематически она представлена на рисунке 1.

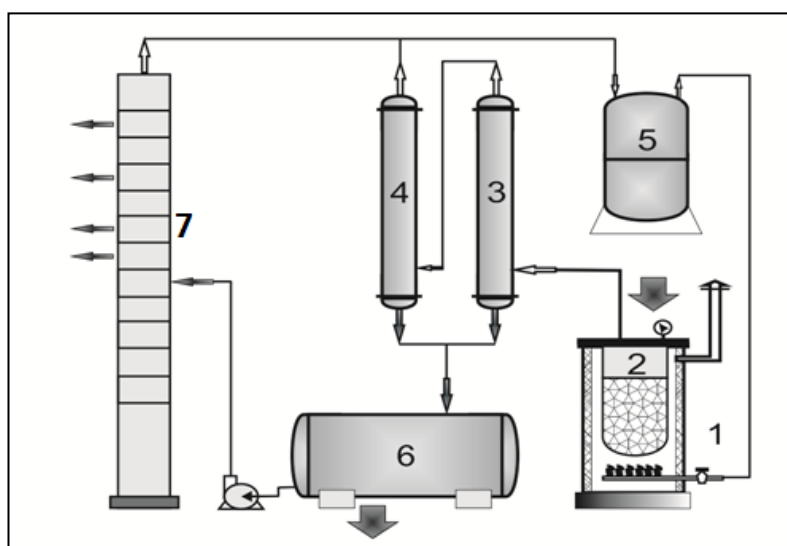


Рис. 1. Установка пиролизной переработки полимерных отходов (пояснения см. в тексте).

Алгоритм работы установки можно описать следующим образом:

Предварительно подготовленная смесь из полимерных отходов и (при необходимости) катализатора загружается в реторту 2. В качестве реторты использована металлическая емкость объемом 10 л, крышка которой оборудована отводной трубкой. Отводная трубка соединена с конденсатором 3. Реторту с загруженным сырьем помещают в пиролизную печь 1. Нагрев внутренней камеры печи осуществляется постепенно, со скоростью подъема температуры 5-10 градусов в минуту. В слоях отходов, прилегающих к стенкам реактора, происходит высушивание и нагрев сырья, и далее тепло передается в

середину массы, где в бескислородной среде происходит термическое разложение материала. Молекулярные связи под действием температуры начинают разрушаться, что сопровождается образованием пирогазов, из-за чего начало процесса сопровождается резким увеличением давления в реторте, и система переходит в рабочий режим. Изначально установка работает на внешних теплоносителях, а после стабилизации процесса переходит на выделяемый в результате разложения пиролизный газ.

Газы по отводной трубке попадают в конденсаторы **3** и **4**, где с понижением температуры изменяют свое агрегатное состояние, переходя в жидкую фазу. В результате пиролиза сложные полимерные цепи преобразуются в более простые соединения парафинового, олефинового, циклического, ароматического и гетероциклического классов, сконденсировавшаяся смесь которых собирается в сборнике **6**, откуда она направляется на фракционную перегонку в колонну **7**, где подвергается дальнейшей переработке. Несконденсировавшиеся пирогазы для конденсирования которых требуются более низкие температуры и повышенное давление, а также парогазовая смесь, образующаяся при фракционировании, собираются в промежуточном сборнике газов **5**, откуда поставляются потребителям или подаются на дожигание в пиропечи, что тем самым исключает их выброс в атмосферу. Полученный в результате данного процесса шлам, представляющий собой золу, собирают и брикетируют либо направляют в специальный отвал для хранения.

Режим пиролиза (температура, соотношение компонентов и др.) определяется в каждом конкретном случае в зависимости от состава отходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рынок химической продукции характеризуется стабильным спросом на полимерные материалы. Эта тенденция сопровождается ежегодным приростом потребления полимеров на 4%. Структура мирового производства полимерных материалов представлена на рисунке 2.

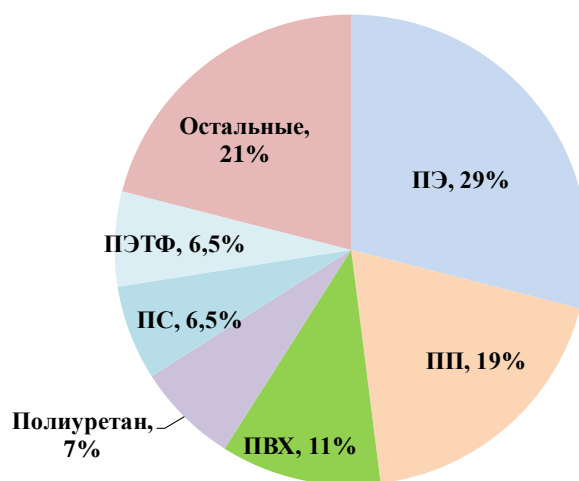


Рис. 2. Структура мирового производства полимеров [4].

Широкое применение нашли полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС) и другие полимеры [4].

Основными сферами потребления полимеров являются: упаковка – 40%, строительство – 21%, автомобилестроение – 8%, электроника – 5% (остальные отрасли – 26%). Вследствие этого типичные отходы полимерных материалов содержат ~ 63% ПЭ высокой и низкой плотности, по 11% ПП и ПС, 7% ПЭТФ, 5% ПВХ и около 2% других пластмасс [5]. Это свидетельствует о том, что такие отходы имеют в основном алифатическую природу и характеризуются высоким отношением Н/С, что в принципе благоприятно для получения жидких фракций.

Эти вещества имеют широкий спектр физико-химических свойств, поэтому их содержание в смеси по разному влияет на режимы проводимого процесса. В таблице 1 приведены значения температуры плавления и температуры деструкции наиболее распространенных полимерных материалов, которые, в частности, и оказывают значительное воздействие на температурный режим и состав продуктов пиролиза.

Таблица 1. Температуры плавления и деструкции некоторых полимерных материалов

Полимер	T _{пл.} , °С	T _{дестр.} , °С
Полиэтилен	165-175	200-300
Полистирол	150	500-800
Полиэтилентерефталат	250-280	> 80
Поливинилхлорид	120-150	200-250
Полипропилен	205	>> 400

Исходя из вышеизложенного и руководствуясь также экономическими соображениями, температуру проведения пиролитической переработки полимерных отходов поддерживали на уровне 350-420°С, и лишь в случае присутствия в составе отходов ощутимого количества полистирольной составляющей температуру поднимали до 600°С.

Выход пиролизного масла из смеси при этом зависел также от состава компонентов смеси: например, в случае состава полиэтилен – полипропилен – полистирол: около 55% (масс.), при преобладании полиэтилентерефталата выход снижался до 30-40%.

Внесение в состав алюмосиликатов (в качестве катализатора) ускоряет процесс пиролиза, а также значительно улучшает как выход конечного продукта, так и физико-химические свойства получаемого жидкого топлива. Предположительно это связано с тем, что частицы алюмосиликата препятствуют спеканию полимеров в однородную массу и оставляют проходы для выхода паро-газовой смеси продуктов деструкции, что, в свою очередь,

ускоряет сам процесс. Кроме того, алюмосиликаты как катализаторы, используемые в нефтехимическом синтезе, участвуют в процессе риформинга, что приводит к “облагораживанию” конечных продуктов. Нами в качестве алюмосиликатной добавки был использован модифицированный природный клиноптилолит Ноемберянского месторождения (Республика Армения) в количестве 10-15% от массы перерабатываемых отходов, при этом выход жидких продуктов в отдельных случаях достигал 72-75%.

Обобщенные данные пиролитической обработки модельных полимерных отходов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Выходные данные пиролиза полимерных отходов

Фракция	Количество, % от сухого исходного сырья	Средняя теплотворная способность (теплота сгорания)
Жидкая	30-70	около 28 МДж/кг
Газовая	20-60	30 МДж/м ³
Твердый высокоуглеродистый остаток	10-20	40 МДж/кг

Вакуумной дистилляцией удалось перегнать около половины жидкого пиролизата. Полученные продукты соответствуют керосино-газойлевой фракции нефти с температурой кипения в диапазоне 60-300°C, в которой основной частью являются ароматические углеводороды [6, 7]. Дизельная фракция синтетического жидкого пиролизного топлива пригодна для использования в качестве машинного топлива, а остальная ее часть - в качестве котельного топлива. Для идентификации углеводородов и определения состава жидкой фазы был проведен газожидкостной хроматографический анализ, согласно данным которого содержание ароматических углеводородов в продукте перегонки составило около 70% (по массе), содержание алифатических углеводородов (смесь насыщенных и ненасыщенных) - до 10%. Полученные результаты были подтверждены также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Одна пятая часть продуктов перегонки представляет собой смолистый остаток, трудно поддающийся хроматографии в обычных условиях.

Высокое содержание в продуктах пиролиза ароматических веществ также делает возможным дальнейшее получение индивидуальных ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования представляют существенный интерес и могут быть полезными как для химической индустрии, так и для охраны окружающей среды. Метод является экономически выгодным, поскольку переработка полимеров дает ценное сырье для дальнейшего использования в качестве альтернативного топлива и энергии, при этом установка пиролитической переработки универсальна в плане утилизации смешанных органических отходов. Предлагаемый процесс может служить не только для переработки

полимерных отходов, но также отходов нефтепродуктов (битумы, асфальтены, и т.д.). Кроме того, отличительной особенностью предложенной технологии является дополнительная возможность сжигания получаемого пиролизного газа и твердого остатка, т.е. технология является безотходной. Это позволит решить многие экологические задачи.

Таким образом, предложенный способ пиролиза является компромиссным решением между энергоэффективным и относительно экологически чистым способами переработки отходов полимеров. Важно, что предлагаемая технология переработки полимерных отходов одновременно обеспечивает получение жидкого топлива, а также решает вопросы химической безопасности республики Армения.

Список литературы:

1. *Ивахнюк Г.К., Гарабаджю А.В., Козлов Г.В.* // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического ун-та). 2007. Т. 1(27). С. 69.
2. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика. Пер. с англ. В.И. Ролдугин. М.: Интеллект, 2010. С 504 .
3. *Торосян Г.О., Исаков А.А.* // Вестник инженерной академии Армении. 2014. Т. 11. № 2. С. 392.
4. <https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannym-eek/> (дата обращения 10.06.2017).
5. *Якишилов Д.С., Козлов Г.В., Гарабаджю А.В. и др.* // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического ун-та). 2010. Т. 7. С. 77.
6. *Торосян Г.О., Исаков А.А. и др.* // Экологический вестник Северного Кавказа. 2015. Т. 11. № 2. С. 25.
7. *Торосян Г.О., Исаков А.А., Давтян В.А., Аристамесян А.А.* // Вестник НПУА. Сборник научных статей. 2015. Т. 2. С. 674.

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE PROCEDURE FOR RECYCLING POLYMER WASTES

G. O. Torosyan and A. A. Isakov*

National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received October 17, 2017

Abstract – A method has been developed for recycling polymer wastes (plastic packaging residues, medical wastes, postconsumer rubber technical goods, etc.), since their accumulation poses a grave threat in terms of environmental pollution. The method is based on the procedure of fuel production resulting from pyrolysis of polymer wastes. The pyrolysis reaction is carried out within the temperature range of 350-600°C at atmospheric pressure. The pyrolysis yields a series of liquid petroleum-like fractions, representing complex hydrocarbon mixtures, which can be further applied as fuels, while the other end-product is a combustible gas suitable for combustion for the purpose of producing energy.

Keywords: recycling of wastes, polymer processing, pyrolysis, alternative fuels.