УДК 628. 477. 8+669

Лысенко Е.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Приведені результати досліджень хімічного складу продуктів піролізу найпоширеніших побутових полімерних відходів, з метою визначення їх можливого використовування для різних промислових технологій.

Ключові слова: *відходи побутові, полімери, піроліз, хімічні продукти, промислові технології.*

Приведены результаты исследований химического состава продуктов пиролиза наиболее распространенных бытовых полимерных отходов, с целью определения их возможного использования для различных промышленных технологий.

Ключевые слова: *отходы бытовые, полимеры, пиролиз, химические продукты, промышленные технологии.*

Экологическая ситуация в городах и поселках всех областей Украины, особенно по причине загрязнений окружающей среды бытовыми полимерными отходами (БПО), должна быть намного лучше. Об этом убедительно свидетельствуют мусорные свалки, которые абсолютно не украшают красочные пейзажи украинских полей и лесов. В настоящее время подавляющее большинство товаров народного потребления и продуктов питания продаются в полимерной упаковке, полимеры также широко используются для изготовления бытовой и медицинской посуды одноразового и многоразового применения, детских игрушек, корпусов различных бытовых приборов и многих других изделий, без которых трудно представить повседневную жизнь современного человека. Обеспечив высокий уровень эстетики, практичности и гигиеничности, изобретение цивилизации – полимеры, являются, образно выражаясь, миной замедленного действия при их бесконтрольном использовании.

Полимерные бытовые отходы относятся к разряду твердых отходов. Из более чем двадцати известных методов обращения с твердыми отходами за последние десятилетия в мировой практике получили распространение всего лишь два, пассивный - захоронение на полигонах и активный - сжигание. Наибольшее распространение в Украине получи-

ла система захоронения на полигонах (98%) [1]. С одной стороны, полигоны - простые и дешевые сооружения, но с другой стороны - это сложная биохимическая система, что имеет ряд экономических и экологических недостатков. К недостаткам полигонов в экономическом плане относятся: безвозвратная потеря утильных фракций; выведение из обращения на длительный период больших, некамянистых площадей земной поверхности; требуются большие затраты на проведение необходимых санитарно-эпидемзащитных мероприятий. К недостаткам экологического направления можно отнести: существование реальной опасности загрязнения водных горизонтов питьевой воды; излишне быстрое заполнение существующих полигонов через большой объем и малую плотность вмещаемых отходов, из-за рыхлости и низкой сжимаемости именно пластиковых отходов, что приводит к частым возгораниям полигонов.

В мировой практике, в основном, используется метод огневого (пламенного) сжигания твердых бытовых отходов [2, 3]. Сжигание осуществляют в печах и топках разных конструкций. При этом различают: слоевое сжигание несортированных отходов в топках котлов мусоросжигающих заводов; камерное сжигание специально подготовленных (обогащенных) отходов, имеющих относительно стабильный фракционный состав, в топках энергетических котлов или цементных печей. На практике установлено, что при пламенном сжигании происходит выброс в атмосферу мелкодисперсной пыли (25-50 кг/т отходов) и газов, содержащих диоксид углерода, окислы азота, серы, хлористый и фтористый водород, органические соединения – альдегиды и фенолы, чрезвычайно токсичные хлор-органические соединения – диоксин и фуран, а также соединения тяжелых металлов: свинца, олова, ртути, кадмия, хрома и др.

Крайне длительно разрушаясь в естественных природных условиях под действием солнечного света и при перепаде температуры воздуха, практически не разлагаясь многие десятилетия при захоронении, создавая токсичные выбросы в атмосферу при огневом сжигании, БПО загрязняют окружающую среду обитания человека, поэтому не случайно эти отходы относят к разряду небезопасных. Проведенный анализ современных подходов позволил установить, что одним из перспективных является метод термохимического разложения (деструкции) БПО – сухой пиролиз. Он осуществляется без доступа воздуха в специальных реакторах. Перспективность метода заключается в том, что пиролиз является из всех известных методов наиболее экологически чистым и одновременно энергетически выгодным. Известно [1], что метод обезвреживания отходов посредством сухого пиролиза характеризует высокая интенсивность термохимического превращения и оптимально построенная взаимосвязь управляемых энергопродуктовых потоков всего тех-

нологического цикла, что обеспечивает предельно высокие значения энергетического КПД (86%).

В процессе сухого пиролиза происходит разложение *без доступа кислорода* пластиковых отходов на жидкую и газообразную фракции с выделением небольшого количества твердого остатка, количество которого зависит от степени загрязнения отходов и типа пластика [4]. Пиролизний газ, что образовался в установке, направляется на последующее разогревание отходов, то есть идет процесс частичного *самоуничтожения* отходов. Жидкая фракция, что содержит легкие и тяжелые углеводороды, может использоваться для получения разных видов жидкого топлива и парафина, последний используется, например, при изготовлении кабелей и конденсаторов. Твердый остаток может найти применение в строительстве как хороший гидроизолятор, или после смешивания с песком и щебнем возможно получение, например, высокопрочного тротуарного плиточного покрытия.

Проведенные в ДонГТУ исследования технологии утилизации БПО методом пиролиза, позволили получить ряд полезных химических продуктов, анализу химического состава которых посвящена данная статья.

Целью исследований являлось изучение функционального и мономерного состава полученных образцов продуктов пиролиза из наиболее распространенных бытовых полимерных отходов, для определения возможности их использования в различных промышленных технологиях. При решении указанной задачи использованы возможности методов экстракции, дистилляции, жидкостной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследованию подвергались десять образцов продуктов пиролиза:

Образец №1 – полужидкий продукт, парафиноподобное вещество, полученное из полиэтиленовой пленки (различные продуктовые и хозяйственные пакеты, пленка рукавная рулонная для укрывания теплиц, упаковочная пленка термоусадочная и т.п.).

Образец №2 – после выхода из реактора, представляющий собой твердую массу, полученную из полипропиленовой группы пластиковых отходов (пакеты, посуда одноразового применения).

Образец №3 – жидкая фракция, полученная одновременно с образцом №1 при пиролизе полиэтиленовой пленки.

Образец №4 – остаток пиролиза полиэтиленовой пленки, после выхода из реактора представляющий собой достаточно твердую массу.

Образец №5 – остаток пиролиза смеси полиэтиленовых и полипропиленовых отходов, твердая масса.

Образец №6 – остаток пиролиза смешанных отходов из полиэтилена и ПЭТ-пластика (бутылки из-под напитков), твердая масса.

Образец №7 - твердая масса – остаток пиролиза только ПЭТ-пластика.

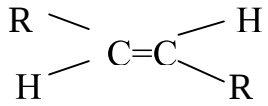
Образец №8 – белое, сухое, рыхлое вещество, полученное при пиролизе отдельно только ПЭТ-пластика.

Образец №9 – твердый остаток пиролиза смеси отходов (бутылки, банки, пленка из разного вида пластика).

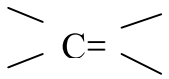
Образец №10 – полужидкий продукт с примесью белого порошкообразного вещества, полученный при пиролизе отходов из полиэтилена и ПЭТ-пластика.

Съемку ИК-спектров осуществляли на спетрографах марки UR-20 и IR-75 в диапазоне волновых чисел 400-4000см$^{-1}$ с использованием KBr, NaCl и LiF-кювет при при толщине слоя от 500 до 700 мкм. Для болем детального исследования гомологического и структурного состава указанных продуктов пиролиза был использован метод масс-спектрометрии. Образец № 8 снимали после проведения предварительной эстракции продуктов пиролиза CCl_4 и этанолом с последующим упариванием указанных растворителей. Полученные спектрограммы для некоторых образцов представлены на рисунках 1 и 2.

В ИК-спектрах всех продуктов пиролиза проявляются лишь полосы поглощения CH_2 и CH_3 – групп (характеристические полосы поглощения при 720, 1380, 1470, 2800-3200 см$^{-1}$). Полоса поглощения при 720 см$^{-1}$ соответствует метиленовым группам в цепи $(—CH_2)_{n>4}$; полоса при 910-990 см$^{-1}$ – концевой винильной группе ($R—CH=CH_2$); полоса при 890 см$^{-1}$ – концевая метиленовая группа (винилиденовая) $[R_1(R_2)=C=CH_2]$; полоса при 965 см$^{-1}$ соответствует транс-алкенам типа



,а полоса при 650-730 см$^{-1}$ - цис-алканам.

Полоса поглощения при 910 см$^{-1}$ соответствует колебаниям CH_2 в группе $CH_2 = CHR$ линейного α-олифина, а слабая полоса при 1620-1680 см $^{-1}$ – несопряженных валентных колебаний  олигомеров этилена. Все эти группы характерны для неразветленных алкано и/или алкенов и, как правило, они находятся в составе высокомолекулярных соединений, о чем свидетельствует наличие полосы при 1000 см$^{-1}$ и размытой широкой полосы при 3200-3600см$^{-1}$ ассоциированных этиленовых и виниледоновых структур (димеры-, триммеры-, тетрамеры-, сополимеры и блокполимеры), а также возможно вновь образуемых полиэтилен-фталатных ассоциатов.

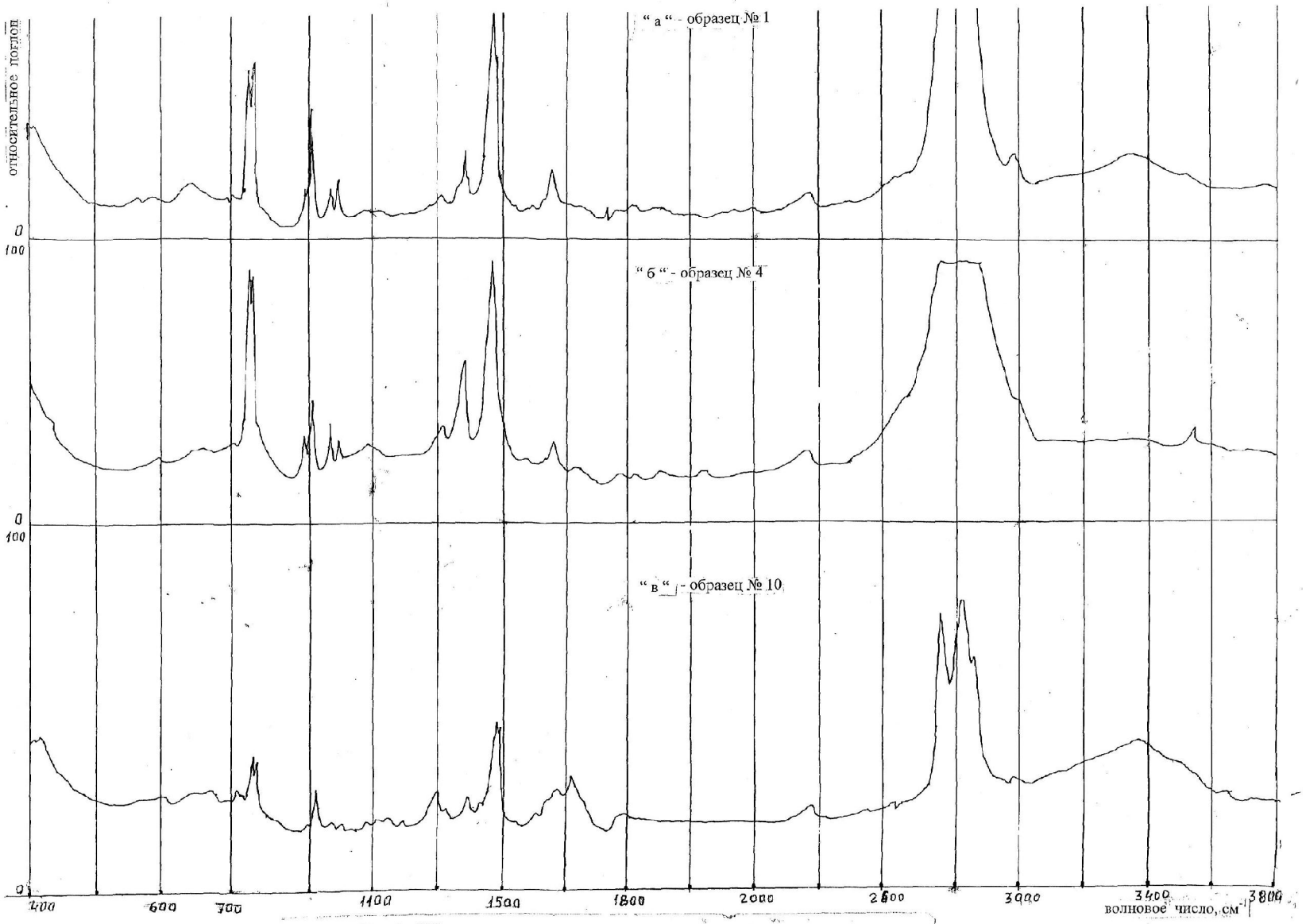


Рис. 1 – ИК-спектры продуктов пиролиза пластиковых отходов

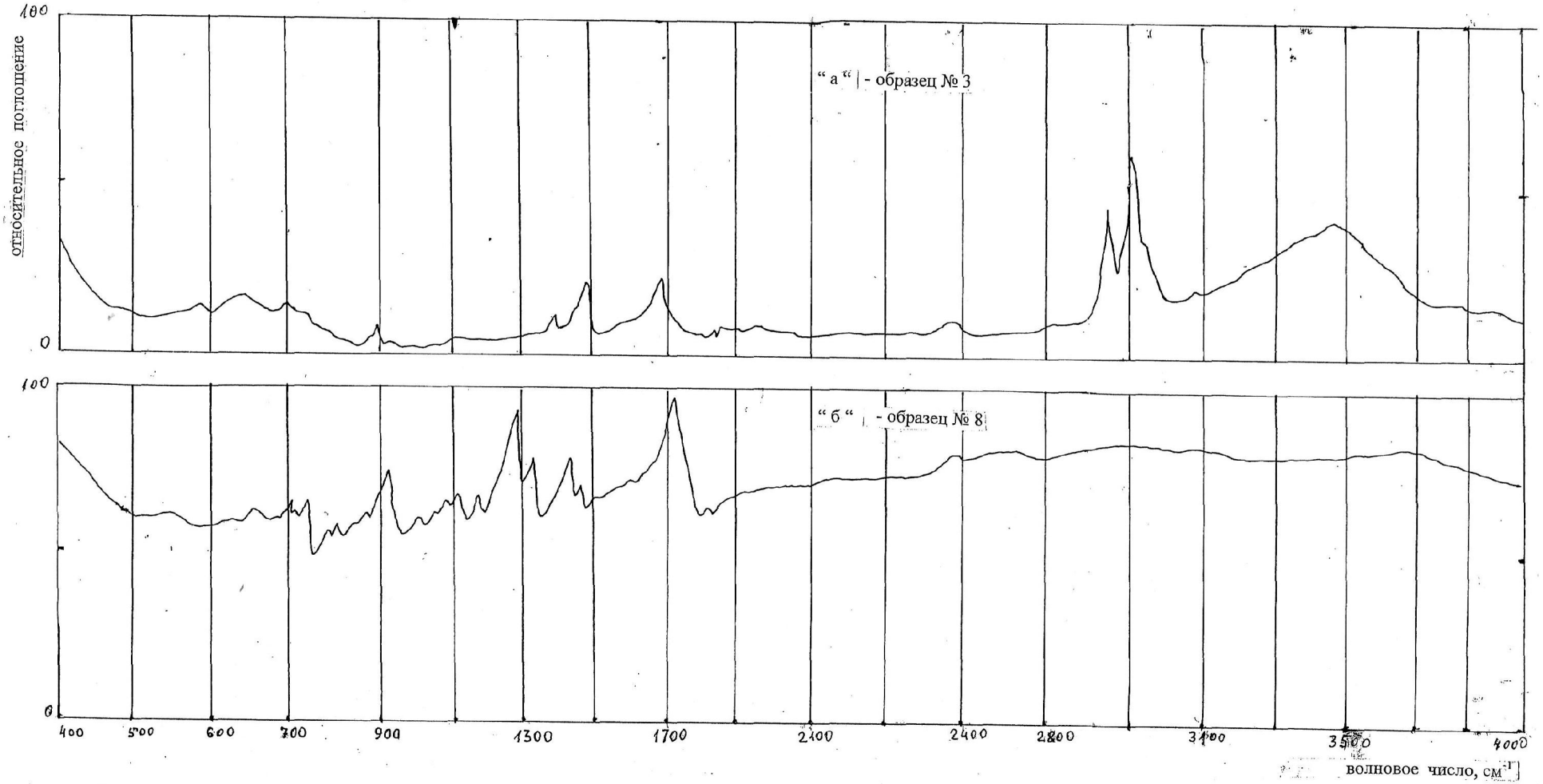


Рис. 2 – ИК-спектры продуктов пиролиза пластиковых отходов

Кроме того, для некоторых продуктов (образцы №3, 4 и 8) присутствуют полосы характерные для хлорзамещенных алканов и алкенов с числом атомов углерода в молекуле C_{14} – C_{20} и более. Повидимому, это фрагменты хлорированных этилена и/или винилидена, либо производные винилхлорида. Однако их содержание не превышает 2-5%.

Для более детального исследования гомологического и структурного состава указанных продуктов пиролиза был использован метод масс-спектрометрии. Предполагая, что в состав продуктов пиролиза могут входить как исходные мономеры, так и содержащие их кластерные структуры разной молекулярной массы, был применен метод масс-спектральной термической десорбции для их извлечения из продуктов пиролиза. Исследование проведено на масс-спектрометре LKB-2091 (Швеция) с прямым обогреваемым до 250°С устройством прямого ввода трудно испаряемых веществ и их смесей на анализ.

В соответствии с данными [5] по масс-спектру были идентифицированы три основные типа углеводородов: интенсивности гомологических рядов с массами 71, 85, 99, 113 характеризуют наличие парафинов; 69, 83, 97, 111, 125 - монолефинов; 67, 81, 95, 109 - диолефиновых углеводородов.

Таблица1 – Структурно-групповой состав углеводородов, десорбированных из проб продуктов пиролиза пластиковых отходов

Типы углеводородов	Содержание, % отн.		
	Образец №1, температура пробы 30-150˚С	Образец №2, температура пробы 150˚С	Образец №6, температура пробы 250˚С
Парафины	30,6	39,1	37,5
Моноолефины	57,7	53,3	56,0
Диолефины	11,7	7,6	6,5

Расчет масс-спектров по методике анализа продуктов крекинга парафинов [6] дает сведения о структурно-групповом и гомологическом составе углеводородов, десорбированных из продуктов пиролиза полимерных материалов (табл.1). Результаты анализов (в таблице приведены выборочно только для трех образцов) свидетельствуют, что все исследованные образцы (кроме №8) продуктов пиролиза содержат в своем составе *моноолефиновые (53,3 - 57,7%), диолефиновые углеводороды (6,5 - 11,7%) и парафины (30,6 - 39,7%).* Это позволяет сделать вывод, что деструктированные полимерные отходы изготовлены на основе этилена, то есть основной их составляющей является полиэтилен структуры, показанной на рисунке 3.

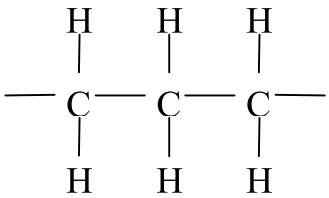


Рисунок 3

В полиэтилене высокого и низкого давления на каждую тысячу CH_2-групп может приходиться и некоторое количество разветвлений. Диеновые и парафиновые углеводороды в продуктах пиролиза образовались в результате термодеструктивных процессов. Такую структуру подтверждает и ИК-спектр (рисунки 1 и 2), интенсивность полосы деформационных колебаний CH_2-групп при полосе 1480 $см^{-1}$ значительно выше полосы колебаний CH_3-групп (1460 $см^{-1}$).

Анализ молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов в продуктах термической десорбции показал также наличие полимеров на основе хлорвинила в поливинилхлориде и полистирола. Наибольший интерес представляет идентификация наличия широко применяемого при получении пластмасс полиэтилентерефталата. В табл. 2 приведены масс-спектральные аналитические характеристики мономеров упомянутого полимера и его исходных компонентов: терефталевой кислоты и диметилтерефталата.

Таблица 2 - Масс-спектральные аналитические характеристики терефталевой кислоты и мономеров-полимеров на ее основе

Структурные формулы мономеров	Структура и массовые числа пиков осколочних ионов
Терефталевая кислота м.м. = 166	$M — OH = 149$ $M — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — OH = 121$
Диметил-терефталат м.м. = 194	$M — CH_3 = 179$ $M — OCH_3 = 163$ $M — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — OCH_3 = 135$
Полиэтилен-терефталат м.м. = 192	$M — CH_2 = 178$ $M — CH_2\,CH_2 = 164$ $M — OCH_2\,CH_2 = 148$ $M — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — OCH_2\,CH_2 = 120$ $M — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — O = 148$ $M — Ar — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — OCH_2\,CH_2 = 44$

В таблице приведены фрагменты и их массы, на которые при масс-спектральном анализе диссоциируют десорбированные из проб пиролиза мономеры. Все пики, характеризующие эти мономеры, имеются в масс-спектрах образцов №6, 7 и 9, однако их содержание незначительное. Это указывает на то обстоятельство, что основной ингредиент - терефталевая кислота способна возгоняться в виде белого кристаллического вещества. После соответствующей очистки и обработки эта кислота может найти применение в различных областях химической промышленности.

Интерес представляет наличие в масс-спектрах пика с массой 44. Он обусловлен фрагментом $-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$, образующимся при диссоциативном распаде мономера полиэтилентерефталата, наличие сложно-эфирной группировки на основе терефталевой кислоты в продуктах пиролиза пластиковых отходов подтверждают и ИК-спектры (рис.1 и 2) по полосе поглощения в области волновых чисел 1730 $см^{-1}$.

Выводы по работе.

1. В результате исследования продуктов пиролиза пластиковых отходов методами масс-спектральной термодесорбции и инфракрасной спектроскопии было выявлено, что их составными компонентами являются деструктированные полиэтилентерефталаты, поливинилхлориды и полистиролы.

2. Установлено, что в состав пластиковых отходов входят, как основная часть, продукты термического разрушения полиэтилена и поливинилхлорида и они на 90-95% представлены неразветвленными алканами и алкенами (см. табл.1).

3. Одним из важных направлений применения полужидких продуктов пиролиза пластиковых отходов может быть их использование в качестве сырья с последующим гидродеалкилированием для получения дизельных компонентов топлив с высокими цетановыми числами и ультранизким содержанием серы и ароматических углеводородов.

4. Другими направлениями применения твердых фракций продуктов пиролиза пластиковых отходов является:

- промышленное получение тары разного назначения с использованием мелких гранул твердых фракций;
- получение полимеризующих добавок, как основной составляющей разнообразных клеев;
- получение полимерных композитов, различных потребительских товаров, например, арматурные наполнители при изготовлении крышек канализационных люков, «лежащих полицейских» и т.п.

Библиографический список

1. Стародубцева О.В. До рішення проблеми знешкодження твердих побутових відходів / Проблемы экологии / Общегосударственный научно-технический журнал.. – Донецк: ДонНТУ - 2004.- № 1-2 . - С.129-133.

2. Беньямовский Д.Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. - М.: Стройиздат, 1979. - 192 с.

Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. - М.: Колос, 2000. - 232 с.

4. Патент України на корисну модель: 22609, МПК (2006) C10G 9/28. Пристрій для піролізу пластикових відходів / М.М.Заблодський, В.В.Калюжний, Ю.О.Кононов, В.М.Окалєлов. № u200612719; Заявл.04.12.2006; Опубл. 25.04.2007. Бюл. № 5.

5. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. – Л.: Химия, 1972. – 386 с.

6. Масс-спектральный анализ в нефтепереработке и нефтехимии. Нестандартные методики. Под редакцией д.х.н. Поляковой А.А. - М.: ВНИИ НП, 1988. - 114 с.

Рекомендовано к печати д.х.н., проф. А.И. Сердюк