

Термічний розклад пластмас — основа для їх утилізації

Л. А. Романова, Н. Г. Кобилінська*, В. С. Судавцова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: dir@ipms.kiev.ua

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

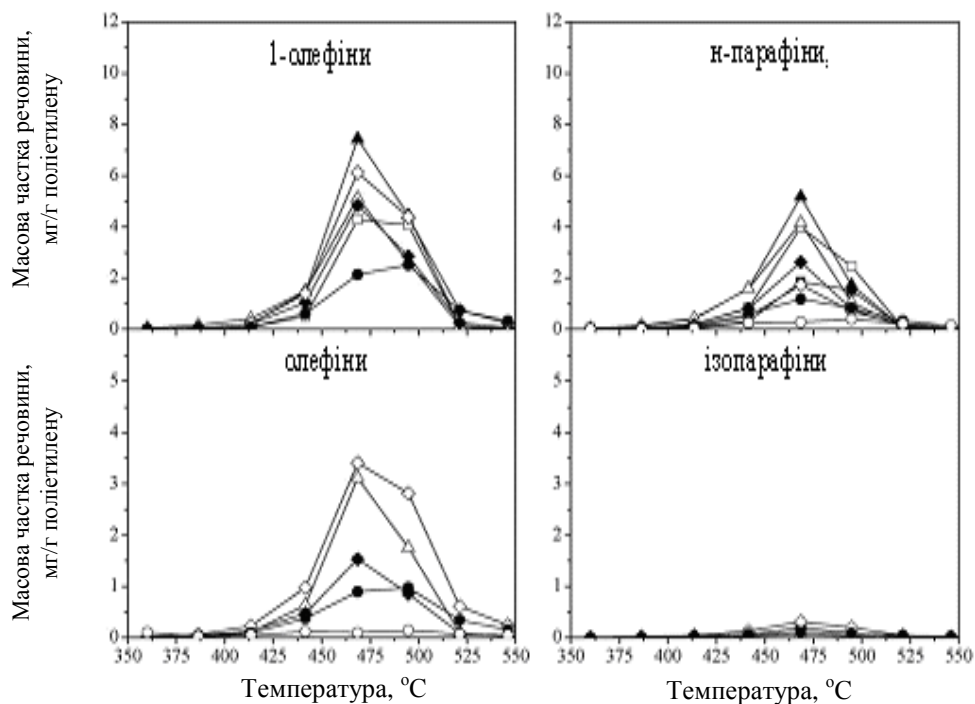
Проаналізовано процеси, що перебігають при переробці пластмас за методом піролізу. Встановлено, що склад продуктів піролізу змінюється в залежності від температури і наявності (відсутності) нікельового каталізатора. При більш високих температурах (800—900 °С) утворюється суміш газів, найбільша концентрація припадає на водень. Максимальна кількість органічних сполук в рідкому стані утворюється при 370—420 °С.

Ключові слова: пластмаси, поліетилен, піроліз.

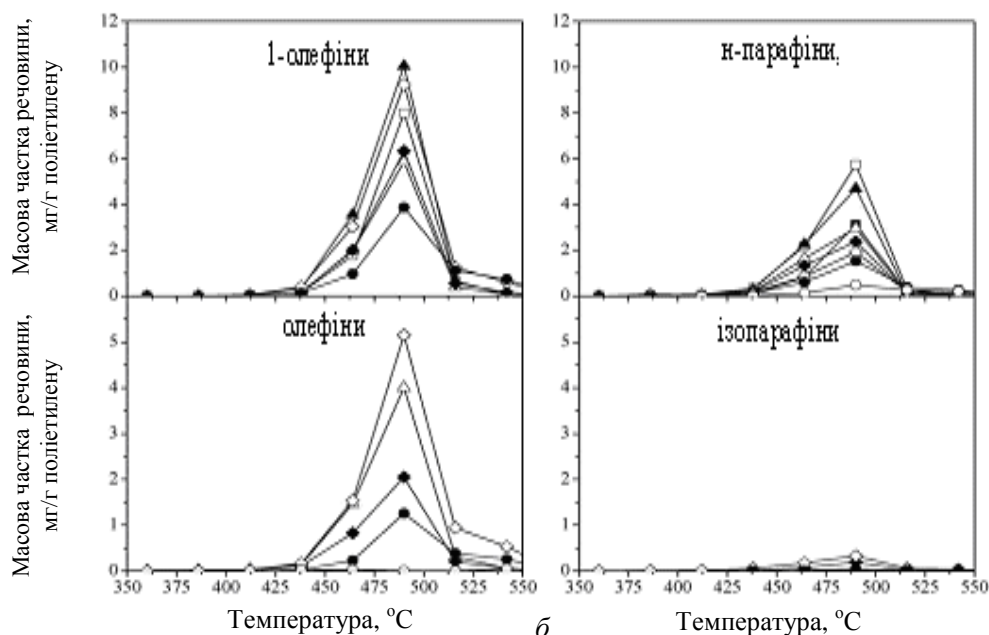
Пластмаси присутні в нашому житті повсюдно, спектр їх застосування неймовірно широкий, до того ж сучасний ринок постійно оновлюється, з'являються нові марки з покращеними споживчими властивостями. Світове виробництво пластику становить сотні мегатон у рік [1], найбільший попит припадає на пакувальну галузь (38%). Проте зростання виробництва полімерів неухильно веде і до зростання їх частки у відходах, тому що традиційні пластмаси досить стійкі до деградації, вони зберігаються в навколишньому середовищі протягом тривалого часу і особливо руйнівний вплив мають на морське середовище [2]. Основні методи утилізації: спалювання, механічна (рециклінг) та хімічна переробки. Рециклінг є основним напрямком переробки, оскільки він зберігає максимальну кількість корисних продуктів. Проте часто обмежений впливом таких чинників, як сонячні промені і коливання температури, до того ж з'являється в процесі експлуатації пил, який не піддається очищенню. Майже половина (40—50%) пластмасових відходів непридатна для повторного використання в якості сировини. В результаті отримана на лініях з переробки поліетилену сировина не має високої якості, а значить, сфера його подальшого застосування звужується.

Піроліз, як термохімічна технологія перетворення, може бути використаний для виробництва рідких фракцій транспортного палива [3] або готової паливної продукції з пластмасових відходів. Перевагою піролізу є можливість переробки забрудненої сировини. Перші спроби виробництва рідкого палива з пластику зроблені в середині 70-х і на початку 80-х років [4]. З тих пір піроліз пластмаси досяг комерційного масштабу, хоча і в обмеженій мірі [5, 6]. Піроліз є надзвичайно універсальним процесом як для різних масштабів виробництва, так і за спектром отриманих продуктів. Наприклад, піроліз поліолефінових відходів пластмас в різних умовах дає вуглеводневі воски та олії, ароматичні сполуки, олефінові гази (етилен, пропилен, бутадієн).

Структура продуктів дуже сильно залежить від вихідної сировини і умов процесу. Застосування каталізаторів в процесі піролізу дозволяє досягти більш високого ступеня конверсії. Піроліз — це деградація

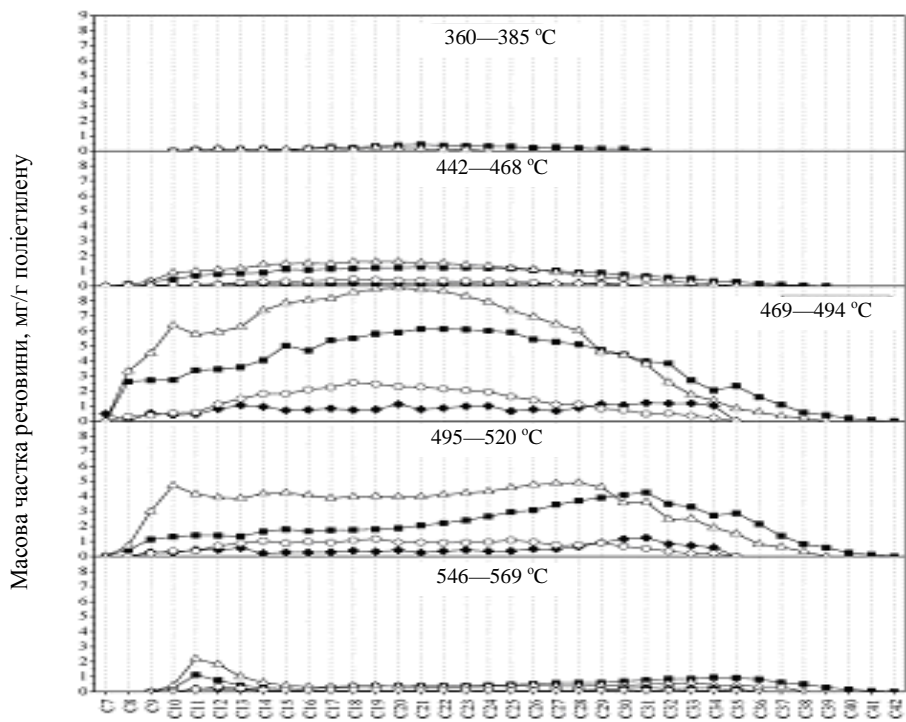


a

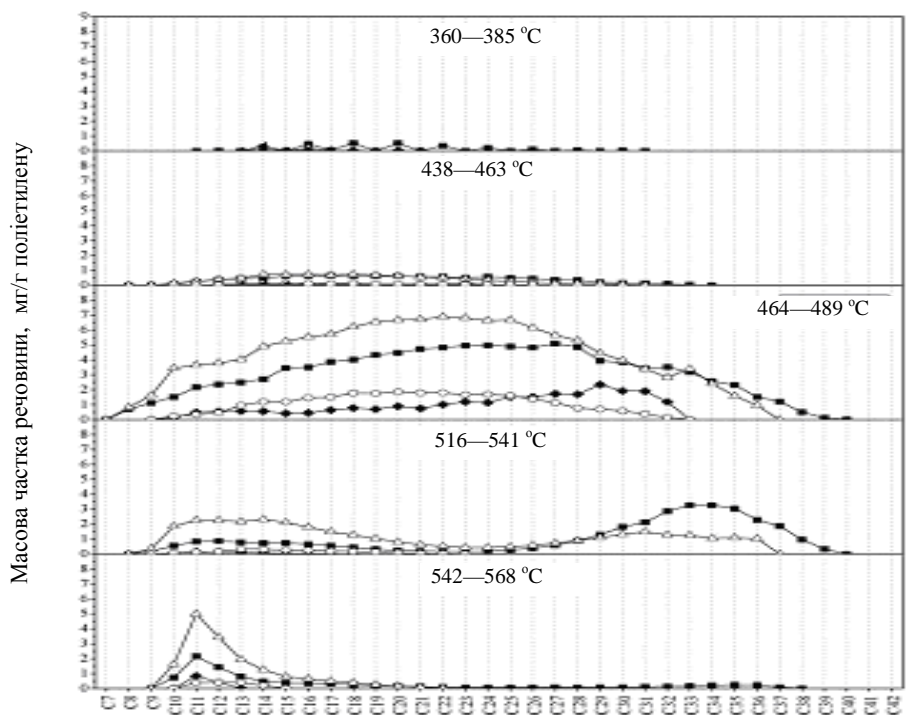


б

Рис. 1. Вихід виділених газоподібних 1-олефінів, н-парафінів, олефінів і ізопарафінів в залежності від температури при термічному крекінгу ПЕНГ (*a*) та ПЕВГ (*б*). С1—С8 — кількість атомів вуглецю в речовині: ■ — С1; □ — С2; ▲ — С3; Δ — С4; ◆ — С5; ◇ — С6; ● — С7; ○ — С8.



a



б

Рис. 2. Вихід конденсованих продуктів в залежності від числа атомів вуглецю (згруповані по типу сполук: Δ — 1-олефіни; ○ — дієни; ■ — n-парафіни; ▲ — ароматичні вуглеводні; ◆ — олефіни), отриманий за різних температур при термічному крекінгу ПЕНГ (*a*) та ПЕВГ (*б*).

полімерних матеріалів шляхом нагрівання під час відсутності кисню в атмосфері інертного газу, наприклад азоту. Температура коливається між 400 і 800 °С в залежності від вихідної сировини та від того, використовується чи ні каталізатор. Система нагріву реакторів може бути динамічна (наприклад, деякі конфігурації періодичного реактора) або ізотермічна (наприклад, киплячим шаром), причому найбільш часто застосовується остання.

Encinar і González представили дослідження піролізу пластмаси в ізотермічному і динамічному режимах, в тому числі поліетилену і поліпропілену, зазначено вагомий вплив температури [7]. Автори також розробили кінетичну модель для опису розкладання. Marcilla і співавтори дослідили розклад двох зразків поліетилену: ПЕНГ (поліетилен низької густини) і ПЕВГ (поліетилен високої густини) в динамічному режимі [8]. Встановлено, що в газовій фракції *n*-парафіни є основними сполуками на початку процесу, але частка *n*-парафінів знижується з температурою, у той час як частка 1-олефінів виходить на максимум за температури максимальної швидкості розкладу (рис. 1). Стосовно рідкої фракції, то на самому початку термічного розкладу ПЕНГ утворюються тільки 1-олефіни та *n*-парафіни, а при вищих температурах — дієни і олефіни. Останні утворюються в менших кількостях (рис. 2). В усіх отриманих рідинах 1-олефіни переважають над *n*-парафінами.

Більшість запатентованих процесів на основі каталітичного піролізу пластикових відходів спрямовані на виробництво транспортних класів палива (бензин, дизельне паливо і гас). Вони поділяються на прямий каталітичний та термічний крекінг з наступною каталітичною модернізацією [9]. Процес Reentech [10] є безперервним процесом каталітичного крекінгу з отриманням бензину, гасу і дизельного палива від змішаних пластикових відходів (поліолефінів і полістиролу). Пластик дегалогенують з використанням каталізатора (нікель—нікелевий сплав, покритий каталізатором) під час термічного розкладу при 350—370 °С і отриманий розплав направляють в установку каталітичного крекінгу (переміщення каталітичного шару з безперервною регенерацією), де він деградує в присутності каталізатора алюмосилікату. Фракційний вихід продуктів: 75% мазуту (55% бензину, 25% гасу і 20% дизельного палива). Бензинова фракція вимагає каталітичного реформінгу [5].

Процес Thermofuel, що запропонувала компанія "Sunar", включає термічний розклад пластику з перемішуванням (350—425 °С) з подальшим переведенням газової фази в каталітичну колону, яка працює при 220 °С. Каталізатор нікель Ренея—Адамса наносять на спеціальні металеві покриття. Отриманий дистилат складається з аліфатичних і ароматичних вуглеводнів.

Таким чином, із поліетилену можна добути органічні речовини, важливі для різних галузей народного господарства. Нами проведено піроліз поліетилену в потоці аргону в присутності каталізатора (Ni або Ni-порошку), а також без нього. Встановлено, що менше насичених вуглеводнів утворюється при піролізі без каталізатора при $T = 400$ °С.

1. *The Compelling Facts About Plastics 2009* : An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. In. Association of Plastics Manufacturers Europe, Brussels, Belgium, 2009.

2. Moore C. J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat // *Environmental Res.* — 2008. — **108** (2). — P. 131—139.
3. Fukushima M. Study on dechlorination technology for municipal waste plastics containing polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate / [M. Fukushima, B. Wu, H. Ibe et al.] // *J. of Mater. Cycles and Waste Management.* — 2010. — **12** (2). — P. 108—122.
4. Manos G. Catalytic degradation of plastic waste to fuel over microporous materials / J. Scheirs, W. Kaminsky (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics.* — 2006. — P. 193—207. John Wiley & Sons, Ltd.
5. Scheirs J. Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics / J. Scheirs, W. Kaminsky, eds. // *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics.* — 2006. — P. 381—433.
6. Stelmachowski M. Thermal conversion of waste polyolefins to the mixture of hydrocarbons in the reactor with molten metal bed // *Energy Conversion and Management.* — 2010. — **51** (10). — P. 2016—2024.
7. Encinar J. M. Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study / J. M. Encinar, J. F. González // *Fuel Processing Technology.* — 2008. — **89** (7). — P. 678—686.
8. Marcilla A. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor / A. Marcilla, M. I. Beltrar, R. Navarro // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2009. — **86.** — P. 14—21.
9. Aguado J. Catalytic upgrading of plastic wastes / J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola // *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics.* — 2006. — P. 73—110.
10. <http://www.reentech.co.kr>. Accessed 18 Jun 2010.

Термическое разложение пластмасс — основа для их утилизации

Л. А. Романова, Н. Г. Кобылинская, В. С. Судавцова

Проанализированы процессы, протекающие при переработке пластмасс пиролизным методом. Установлено, что состав продуктов пиролиза изменяется в зависимости от температуры и наличия (отсутствия) никелевого катализатора. При более высоких температурах (800—900 °C) образуется смесь газов, наибольшая концентрация приходится на водород. Максимальна кількість органічних сполук в рідкому стані утворюється при 370—420 °C.

Ключевые слова: пластмассы, полиэтилен, пиролиз.

Thermal decomposition of plastics is the basis for their utilization

L. A. Romanova, N. G. Kobilinska, V. S. Sudavtsova

Analyzes the processes occurring in the pyrolytic recycling of plastics. It is found that the composition varies from pyrolysis temperature and the presence (or absence) of the nickel catalysator. At higher temperatures (800—900 °C), a mixture of gases formed, the largest concentration of gas fall on hydrogen.

Keywords: plastic, polyethylene pyrolysis.