

Изучение состава продуктов пиролиза бытовых полимерных отходов

Лысенко Е.В.¹, Калюжный В.В.¹, Сердюк А.И.², Кравец В.А.²

¹ *Донбасский государственный технический университет, Алчевск*

² *Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка*

Приведены результаты исследований химического состава продуктов пиролиза наиболее распространенных бытовых полимерных отходов с целью определения их возможного промышленного использования. Предложен энергосберегающий способ безотходной утилизации бытовых полимерных отходов с применением мобильной установки сухого пиролиза.

Ключевые слова: полимерные отходы, пиролиз.

Наведено результати досліджень хімічного складу продуктів піролізу найбільш поширених побутових полімерних відходів з метою визначення їх можливого промислового використання. Запропоновано енергозберігаючий спосіб безвідходної утилізації побутових полімерних відходів з використанням мобільної установки сухого піролізу.

Ключові слова: полімерні відходи, піроліз.

Бытовые полимерные отходы (БПО) относятся к разряду твердых бытовых отходов (ТБО). Известны два основных метода их ликвидации: пассивный — захоронение на полигонах; активный — сжигание. Наибольшее распространение получил метод захоронения на полигонах (98 %) [1]. При относительной простоте этого метода он обладает такими недостатками: безвозвратная потеря утильных фракций; выведение из обращения на длительный период больших площадей земли; значительные затраты на проведение необходимых санитарно-эпидемзащитных мероприятий. Наибольший недостаток захоронения ТБО на полигонах связан с существованием реальной опасности загрязнения водных горизонтов питьевой воды. Указанные полигоны быстро заполняются вследствие большого объема и малой плотности вмещаемых отходов. Рыхлость и низкая сжимаемость именно пластиковых отходов приводит к частым возгораниям полигонов.

Из активных методов ликвидации ТБО в основном используется метод огневого (пламенного) сжигания [2, 3]. Сжигание осуществляют в печах и топках различных конструкций. При этом различают слоевое сжигание несортированных отходов в топках котлов мусоросжигающих заводов и 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 ди-

оксид углерода, оксиды азота, серы, хлористый и фтористый водород, органические соединения (альдегиды и фенолы), чрезвычайно токсичные хлорорганические соединения (диоксин и фуран), а также соединения тяжелых металлов.

Проведенный анализ современных методов утилизации БПО позволяет установить, что одним из перспективных методов является их термохимическое разложение (деструкция) методом сухого пиролиза. Этот метод осуществляется без доступа воздуха в специальных реакторах и является более экологичным и энергетически выгодным. Его характеризует высокая интенсивность термохимического превращения и оптимально построенная взаимосвязь управляемых энергопродуктовых потоков всего технологического цикла, что обеспечивает предельно высокие значения энергетического КПД (86 %) [1].

В процессе сухого пиролиза происходит разложение без доступа воздуха пластиковых отходов на жидкую и газообразную фракции с выделением твердого остатка, количество которого зависит от степени загрязнения отходов и типа пластика [4]. Образующийся пиролизный газ направляется на предшествующий пиролизу разогрев отходов. Жидкая фракция, содержащая легкие и тяжелые углеводороды, может использоваться для получения жидкого топлива и парафина, последний используется, например, при изготовлении кабелей и конденсаторов. Твердый остаток может найти применение в строительстве как хороший гидроизолятор, после его смешивания с песком и щебнем возможно получение высокопрочного тротуарного плиточного покрытия.

Особенностью БПО является их значительное рассредоточение. Они имеют малую массу, однако занимают большой объем, поэтому при их утилизации возникает транспортная проблема, связанная с необходимостью их перевозки на значительные расстояния. Решить эту проблему можно при помощи смонтированной на шасси автомобиля мобильной пиролизной установки, которая перерабатывала бы БПО на территории большого района с количеством проживающих жителей до нескольких миллионов человек. На территории такого района может быть построено 5–10 небольших мусоросортировочных участков, снабженных необходимым технологическим оборудованием, на которых будет производиться выделение БПО из всей массы твердых бытовых отходов, а также сортировка БПО по виду пластика, если это потребуется. На такие мусоросортировочные участки будет доставляться мобильная пиролизная установка и осуществлять утилизацию полимерных отходов.

Цель исследований — изучение функционального и мономерного состава полученных образцов продуктов пиролиза из наиболее распространенных БПО для определения возможности их использования в промышленных технологиях методами инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии.

Съемку ИК-спектров осуществляли на спектрографах марки UR-20 и IR-75 в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с использованием KBr-, NaCl- и LiF-кювет при толщине слоя 500–700 мкм. Для более детального исследования гомологического и структурного состава указанных продуктов пиролиза был использован метод масс-спектрометрии. Исследование проведено на масс-спектрометре LKB-2091 (Швеция) с прямым обогреваемым до 250 °С устройством прямого ввода на анализ трудноиспаряемых ве-

ществ и их смесей. Спектрограммы образца № 8 снимали после проведения предварительной экстракции продуктов пиролиза CCl₄ и этанолом с последующим упариванием растворителей.

Исследованию подвергались 10 образцов продуктов пиролиза, характеристики которых приведены в табл. 1.

В спектрах всех продуктов пиролиза проявляются лишь полосы поглощения СН₂- и СН₃-групп (характеристические полосы поглощения при 720, 1380, 1470, 2800–3200 см⁻¹). Полоса поглощения при 720 см⁻¹ соответствует метиленовым группам в цепи (–СН₂)_{n>4}; при 910–990 см⁻¹ — концевой винильной группе (R–СН=СН₂); при 890 см⁻¹ — концевой метиленовой группе (винилиденовой) [R₁(R₂)=C=СН₂]; полоса при 965 см⁻¹ соответствует транс-алкенам типа R₂–СН=СН–R₂, а полоса при 650–730 см⁻¹ — цис-алкенам. Полоса поглощения при 910 см⁻¹ соответствует колебаниям СН₂ в группе СН₂=СН–R линейного α-олифина, а слабая полоса при 1620–1680 см⁻¹ — несопряженных валентных колебаний олигомеров этилена. Все эти группы характерны для неразветвленных алканов и алкенов и, как правило, они находятся в составе высокомолекулярных соединений, о чем свидетельствует наличие полосы при 1000 см⁻¹ и размытой широкой полосы при 3200–3600 см⁻¹ ассоциированных этиленовых и виниледеновых структур (димеры-, тримеры-, тетрамеры-, сополимеры и блокполимеры), а также, возможно, вновь образуемых полиэтилен-фталатных ассоциатов.

Кроме того, для некоторых продуктов (образцы №№ 3, 4, 8) присутствуют полосы, характерные для хлорзамещенных алканов и алкенов с числом атомов углерода в молекуле C₁₄–C₂₀ и более. Это фрагменты хлорированных этилена и винилидена, либо производные винилхлорида. Их содержание не превышает 2–5 %.

Предполагая, что в состав продуктов пиролиза могут входить исходные мономеры, а также содержащие их кластерные структуры различной молекулярной массы, применяли метод масс-спектральной термической десорбции для их извлечения из продуктов пиролиза. В соответствии с [5], по масс-спектру были идентифицированы три основных типа углеводородов: интенсивности гомологических рядов с массами 71, 85, 99, 113 характеризуют наличие парафинов; 69, 83, 97, 111, 125 — моноолефинов; 67, 81, 95, 109 — диолефиновых углеводородов.

Таблица 1

Образец	Характеристики образцов продуктов пиролиза
№ 1	полужидкий продукт, парафиноподобное вещество, полученное из полиэтиленовой пленки (различные пакеты, пленка для укрытия теплиц, упаковочная пленка термоусадочная и т.п.)
№ 2	после выхода из реактора — твердая масса из полипропиленовой группы пластиковых отходов (пакеты, посуда одноразового применения)
№ 3	жидкая фракция, полученная одновременно с образцом № 1 при пиролизе полиэтиленовой пленки
№ 4	остаток пиролиза полиэтиленовой пленки, после выхода из реактора — достаточно твердая масса
№ 5	остаток пиролиза смеси полиэтиленовых и полипропиленовых отходов, твердая масса
№ 6	остаток пиролиза смешанных отходов из полиэтилена и ПЭТ-пластика (бутылки из-под напитков), твердая масса
№ 7	твердая масса — остаток пиролиза только ПЭТ-пластика
№ 8	белое, сухое, рыхлое вещество, полученное при пиролизе отдельно только ПЭТ-пластика
№ 9	твердый остаток пиролиза смеси отходов (бутылки, банки, пленка из разного вида пластика)
№ 10	полужидкий продукт с примесью белого порошкообразного вещества, полученный при пиролизе отходов из полиэтилена и ПЭТ-пластика

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.2).

Результаты анализов (данные приведены 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 подтверждает тот факт, что деструктурированные полимерные отходы изготовлены на основе этилена, то есть основной их составляющей является полиэтилен-структура.

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

Таблица 2. Углеводороды, десорбированные из проб продуктов пиролиза пластиковых отходов

Проба	Парафины, % (отн.)	Моноолефины, % (отн.)	Диолефины, % (отн.)
№ 1, 30–150 °C	30,6	57,7	11,7
№ 2, 150 °C	39,1	53,3	7,6
№ 6, 250 °C	37,5	56,0	6,5

Анализ молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов в продуктах термической десорбции показал также наличие полимеров на основе хлорвинила в поливинилхлориде, а также полистирола. Наибольший интерес представляет идентификация наличия широко применяемого при получении пластмасс полиэтилентерефталата.

В табл.3 приведены масс-спектральные аналитические характеристики мономеров упомянутого полимера и его исходных компонентов: терефталевой кислоты и диметилтерефталата, а также 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, 9, однако их содержание незначительное. Это указывает на то, что основной ингредиент — терефталевая кислота — способен возгоняться в виде белого кристаллического вещества. После соответствующей очистки и обработки эта кисло-

Таблица 3. Характеристики мономеров

Структурные формулы мономеров	Структура осколочных ионов	Массовые числа пиков
Терефталевая кислота, м.м. = 166	M-OH	149
	O=M-C-OH	121
Диметилтерефталат, м.м. = 194	M-CH ₃	179
	M-OCH ₃	163
	O=M-C-OCH ₃	135
Полиэтилентерефталат, м.м. = 192	M-CH ₂	178
	M-CH ₂ CH ₂	164
	M-OCH ₂ CH ₂	148
	O=M-C-OCH ₂ CH ₂	120
	O=M-C-O	148
	O=M-Ar-C-OCH ₂ CH ₂	44

та может найти применение в различных областях химической промышленности.

Интерес представляет наличие в масс-спектрах пика с массой 44. Он обусловлен фрагментом $-\text{O}=\text{C}-$, образующимся при диссоциативном распаде мономера полиэтилентерефталата. Наличие сложноэфирной группировки на основе терефталевой кислоты в продуктах пиролиза пластиковых отходов подтверждают и ИК-спектры по полосе поглощения в области волновых чисел 1730 см^{-1} .

Продукты пиролиза, анализ которых производился выше, могут быть получены при утилизации БПО с помощью мобильной пиролизной установки, которая в выходной своей части может строиться по соответствующим схемам в зависимости от химического состава отходов.

На рисунке показана схема пиролизной установки для мобильной утилизации БПО на основе полиэтилена [4].

Установка представляет собой вертикальную термоизолированную шахту 1 с расположенной внутри металлической ретортой 2. Она имеет вид цилиндра, суженного сверху и соединенного к отводной трубе пиролизного газа, с воронкообразной донной частью, которая связана с узлом 3 для выделения твердого остатка. Сужение сверху реторты 2 необходимо для сбора пиролизного газа и последующей его передачи по трубопроводу к конденсатору 4. К средней части реторты приваривается узел 5 загрузки пластиковых отходов, выполненный в виде бункера 7 и подающей трубы 6 с поршнем 8, перемещаемым пружиной 9. Отходы загружаются в бункер, освобождают пружину, которая надавливает через поршень на засыпанные отходы, при этом последние продвигаются по трубе и подаются внутрь реторты 2. В реторте отходы плавятся (без доступа кислорода) от тепла, ко-

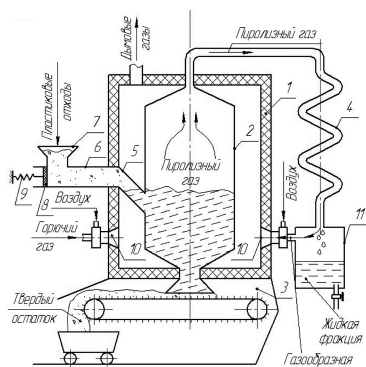


Схема мобильной установки сухого пиролиза.

торое генерируют газовые горелки 10, расположенные в нижней части реторты. Пиролизный газ попадает в конденсатор, где большая его часть переходит в жидкую фракцию, стекающую в резервуар 11. Газовая фракция из верхней части резервуара подается к горелкам для обогрева реторты.

Процесс пиролиза непрерывный. Загрузка отходов в реторту 2 идет автоматически через загрузочный узел 5 по мере того, как уменьшается давление пиролизного газа в реторте. Легкие ингредиенты, полученные в процессе термического разложения пластиковых отходов, движутся в реторте противотоком с отходами. Поэтому вещества, которые не были выделены в средней части реторты, в ее нижней высокотемпературной части подвергаются дополнительно пиролизу. Смоляной остаток выходит через сеточное перекрытие в уширении реторты, отвердевает, а затем транспортируется скребковым конвейером.

Выводы

В результате исследования продуктов пиролиза бытовых полимерных отходов методами масс-спектральной термодесорбции и инфра-

красной спектроскопии выявлено, что их составными компонентами являются деструктурированные полиэтилентерефталаты, поливинилхлориды и полистиролы.

Установлено, что в состав пластиковых отходов как основная часть входят продукты термического разрушения полиэтилена и поливинилхлорида и они на 90–95 % представлены неразветвленными алканами и алкенами.

Разработана мобильная пиролизная установка для утилизации бытовых полимерных отходов.

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.

Список литературы

1. Стародубцева О.В. До рішення проблеми знешкодження твердих побутових відходів // Проблеми екології. — 2004. — № 1–2. — С. 129–133.
 2. Беньямовский Д.Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. — М. : Стройиздат, 1979. — 192 с.
 3. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. — М. : Колос, 2000. — 232 с.
 4. Пат. Укр. 22609 на корис. модель, МПК⁸ С 10 G 9/28. Пристрій для піролізу пластикових відходів / М.М.Заблудський, В.В.Каложний, Ю.О.Кононов, В.М.Окаєлов. — Опубл. 25.04.07, 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 ред. А.А.Поляковой. — М. : ВНИИ НП, 1988. — 114 с.
- Поступила в редакцию 21.07.10

The Analysis of Pyrolysis Products Composition of Domestic Polymeric Wastes

Lysenko E.V.¹, Kaliuzhnyi V.V.¹, Serdyuk A.I.², Kravets V.A.²

¹ Donbass National Technical University, Alchevsk

² Donbass National Academy of Building and Architecture, Makeevka

The results of chemical composition of widespread domestic polymeric wastes pyrolysis products investigation for the purpose of the products possible industrial application determination are aduced. The energy saving method of domestic polymeric wastes non-polluting utilization with dry pyrolysis mobile facility application is proposed.

Key words: polymeric wastes, pyrolysis.

Received July 21, 2010