

УДК 661.183.2. 66.081.32. 678

А.А. Сурков, Н.А. Балабенко, И.С. Глушанкова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИКАРБОНАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Представлены результаты исследования по термической и реагентно-термической переработке полимерных отходов на основе полипропилена и поликарбоната с получением углеродных сорбентов. Установлено, что предварительная обработка отходов реагентами: концентрированной серной кислотой или гидроксидом калия позволяет получить углеродные материалы, по сорбционным характеристикам не уступающие промышленным образцам АУ.

Ключевые слова: полимерные отходы, пиролиз, активация, реагентно-термический метод, наносорбционный углеродный материал.

Одной из основных проблем урбанизированных территорий является проблема образования и переработки твердых бытовых отходов (ТБО). По результатам проведенных исследований по изучению морфологического состава ТБО г. Перми было выявлено, что одним из основных компонентов твердых бытовых отходов наряду с такими, как стекло, пищевые отходы и макулатура, являются полимерные отходы. Их доля составляет 15,2 %. Можно ожидать значительного увеличения полимерных отходов в составе ТБО. В будущем эта цифра будет только увеличиваться.

За последние двадцать лет производство полимерных материалов ежегодно возрастало в среднем на 5–6 % и к 2010 г. достигло 250 млн т.

В индустриально развитых странах их потребление на душу населения увеличилось в два раза и составляет 90–100 кг/год, что объясняется уникальными свойствами полимеров, такими как прочность, коррозионная стойкость, легкость, универсальность использования и низкая стоимость. Несмотря на то, что Россия по сравнению с другими странами характеризуется сравнительно невысоким уровнем производства и потребления полимерных материалов, образование полимерных отходов в России составляет значительную величину – около 3,3 млн т в год, при этом доля их вторичного использования и переработки составляет менее 10 %.

Анализ видового состава образующихся полимерных отходов показал, что основными их составляющими являются отходы полиэтилена, ПЭТ, ламинированной бумаги, ПВХ, полипропилена и поликарбоната [1].

Следует отметить, что в настоящее время наблюдается тенденция к все более широкому использованию полипропилена и поликарбоната в различных областях техники и для бытового потребления, что будет приводить к увеличению их доли в общей массе полимерных отходов.

Полипропилен находит широкое применение в качестве упаковочного материала, одноразовой посуды, арматуры и др. Поликарбонат не имеет аналогов по механическим свойствам среди применяемых в настоящее время полимерных материалов. Он обладает высокой жесткостью и прочностью в сочетании с очень высокой стойкостью к ударным воздействиям, в том числе при повышенной и пониженной температуре. Отличается хорошими оптическими свойствами, высокой теплостойкостью, незначительным водопоглощением, высоким электрическим сопротивлением и электрической прочностью, незначительными диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот. Изделия из поликарбоната сохраняют стабильность свойств и размеров в широком интервале температур: от -100 до $+135$ °С. По экологическим параметрам поликарбонат не уступает таким материалам, как стекло, а по прочности намного превосходит его. Его свойства мало изменяются с ростом температуры, а критически низкие температуры, ведущие к хрупким разрушениям, находятся за пределами возможных отрицательных температур эксплуатации. Поликарбонат постепенно становится основным полимером, применяемым в качестве полимерных стекол, при изготовлении теплиц и остановочных пунктов.

В процентном соотношении области применения поликарбоната можно представить следующим образом:

автомобилестроение	20
производство оптических стекол	20
изготовление оконных стекол	20
изготовление оборудования	15
производство товаров народного потребления	10
индустрия отдыха	10
медицина	5

Разработка способов утилизации этих видов отходов с получением товарных продуктов является актуальной задачей, требующей решения.

Анализ научно-технической информации и зарубежного опыта показал, что для утилизации полимерных отходов используются следующие основные методы [2, 5, 6]:

- термический рециклинг;
- захоронение;
- деструкция с получением исходных низкомолекулярных продуктов (мономеров, олигомеров);
- вторичная переработка.

Захоронение полимерных отходов на полигонах в Российской Федерации на сегодняшний день остается одним из самых распространенных методов их переработки. Более 85 % образующихся отходов поступает на депонирование. Складирование отходов не только не позволяет использовать ресурсный потенциал полимерных материалов, но и сопровождается негативным воздействием на объекты окружающей среды. Материалы на основе полипропилена и поликарбонатов, как и большинство полимерных материалов, медленно подвергаются биодеструкции. Поликарбонат является полиэфиром угольной кислоты и двухатомных фенолов, склонен к гидролизу и фотостарению, при деструкции возможно образование токсичных фенолов, полиароматических соединений, фосгена и др.

Складированные полимерные отходы являются длительным источником загрязнения поверхностных и подземных вод.

Вторичная переработка полимерных материалов часто сопровождается снижением их эксплуатационных свойств и в случае утилизации поликарбоната не представляется возможной.

Сжигание обеспечивает максимальное сокращение объемов отходов, но высокая токсичность продуктов сгорания, сложность очистки отходящих газов создают технологические и экологические проблемы.

Известно, что применение термических методов утилизации отработанных полимеров с применением низкотемпературного пиролиза позволяет максимально использовать энергетический потенциал отходов, так как в результате термической деструкции образуются пиролизные газы, обладающие высоким энергетическим потенциалом, и карбонизат, по свойствам аналогичный полукоксу.

Пиролиз является одной из основных стадий процесса получения пористых углеродных сорбентов – активированных углей (АУ), которые находят широкое применение в практике очистки газовых выбросов, сточных вод, в водоподготовке, являются носителями катализаторов и др. [2, 3]. Таким образом,

полимерные отходы могут быть использованы для получения углеродных сорбентов.

Известны методы термической переработки ПВХ и материалов на их основе (текстолит), полиуретана, а также отходов ПЭТ с получением углеродных сорбентов [2]. Переработке других полимерных отходов уделяется еще недостаточное внимание.

В ранее проведенных исследованиях была показана возможность переработки отходов полипропилена и поликарбоната с получением наносорбционных материалов методом пиролиза при температуре 550 °С в течение 30 мин, с последующей активацией полученных карбонизатов в среде углекислого газа при температуре 900 °С [4].

Установлено, что при деструкции полипропилена и поликарбоната при температуре 500 °С образуются конденсируемые и неконденсируемые пиролизные газы. Жидкая фракция обладает высокой теплотворной способностью (35 000–40 000 кДж/кг) и после дополнительной обработки может быть использована в качестве жидкого топлива подобного мазуту. Неконденсируемые газы также обладают теплотворной способностью и могут быть использованы для обогрева печи пиролиза. В табл. 1 представлен состав продуктов пиролиза образцов полипропилена (ПП) и поликарбоната (ПК).

Таблица 1

Состав продуктов пиролиза полимерных отходов

Продукт	Выход продуктов пиролиза, мас. %	
	полипропилена	поликарбоната
Конденсируемые пиролизные газы	78	67,0
Неконденсируемые пиролизные газы	8,1	15,5
Карбонизат	13,9	17,5

Для получения АУ карбонизаты были активированы в лабораторной вращающейся печи с внешним электрообогревом при температуре 900 °С в среде диоксида углерода. Предельный объем микропор, характеристическую энергию адсорбции и размер полуширины щели щелевидных микропор определяли по стандартным методикам на основании полученных изотерм адсорбции азота на исследуемых образцах АУ [2,3]. Основные сорбционные характеристики полученных образцов АУ при степени обгара 60 % в сравнении с известными промышленными марками АУ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика полученных образцов углеродных сорбентов с известными промышленными марками АУ

Показатель	АУ на основе ПП	БАУ-А	АУ на основе ПК	ОУ-А	КАУ-1
Объем микропор $V_{\text{мк}}$, см ³ /г	0,25	0,23–0,26	0,37	0,26–0,29	0,35–0,41
Объем мезопор $V_{\text{ме}}$, см ³ /г	0,10	0,08–0,1	0,04	0,13–0,18	0,10–0,15
Объем сорбционного пространства W_s , см ³ /г	0,3	0,30–0,35	0,41	0,39–0,47	0,45–0,56
Адсорбционная активность по йоду, %	63	60	91	Не норм.	103
Осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г	201	Не норм.	183	225	260
Насыпная плотность, г/дм ³	210	240	–	Не норм.	370
Содержание золы, %	3,9	7	3,0	Не более 10	4–7
Прочность на истирание, %	61	60	–	–	89

Проведенный анализ показал, что по основным техническим и сорбционным характеристикам полученные образцы АУ сравнимы с известными промышленными марками АУ: БАУ-А (ГОСТ 6217) и ОУ-А (порошкообразный осветляющий уголь ГОСТ 4453) и КАУ-1, и могут быть использованы в системах водоочистки. Объем микропор образца АУ, полученного на основе поликарбоната, в 1,3–1,5 раза выше, чем объем микропор ОУ-А и сравним с высококачественными АУ, изготовленными из скорлупы кокоса (КАУ-1). Особенностью АУ на основе полимерных отходов является их низкая зольность.

Анализ научно-технической информации по использованию отходов синтетических полимеров для получения активных углей показал, что для этих целей наряду с физической активацией карбонизатов паром или диоксидом углерода используются методы химической активации и предварительной обработки полимерных материалов реагентами, что позволяет получать АУ с заданными свойствами [5–10]. При химической активации происходит одновременная карбонизация и активация материала, что позволяет снизить энерго- и ресурсоемкость процессов: сократить время выдержки образцов, провести процесс в одну стадию.

Для получения образцов АУ из отходов полипропилена и поликарбоната авторами были использованы следующие мето-

ды: метод предварительной реагентной обработки отходов синтетических полимеров концентрированной серной кислотой с последующей активацией водяным паром, а также метод химической активации гидроксидом калия (КОН).

В первом случае образцы измельченных отходов полимеров смешивали с концентрированной серной кислотой в определенном соотношении и после термической обработки активировали водяным паром в течение 30 мин при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в печи муфельного типа при скорости нагрева печи $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Кроме того, для сравнения измельченные отходы после обработки концентрированной серной кислотой при нагревании в тех же условиях были подвергнуты карбонизации в атмосфере пиролизных газов при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин в печи муфельного типа при скорости нагрева печи $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Во втором случае (метод химической активации гидроксидом калия (КОН)) образцы измельченных отходов ПП и ПК смешивали с твердым гидроксидом калия (КОН) в массовом соотношении полимера и гидроксида калия 4:1 и подвергали последующей карбонизации при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин в печи муфельного типа при скорости нагрева печи $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

В предварительных исследованиях процесс контролировали по выходу углеродного остатка, плотности получаемых образцов, сорбционной активности образцов по красителю метиленовому голубому (МГ), определенной в соответствии с ГОСТ 4453–74. Результаты исследования представлены на рисунке.

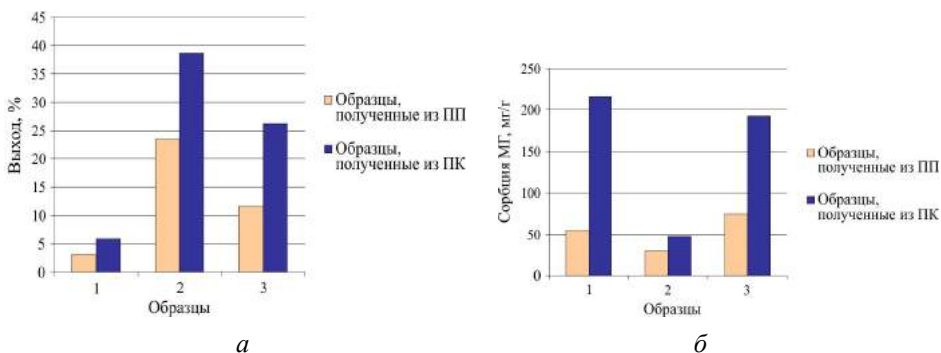


Рис. Характеристика образцов углеродных сорбентов, полученных из отходов ПП и ПК различными способами: *а* – выход образцов; *б* – адсорбционная емкость по МГ (серия 1 – образцы получены обработкой отходов серной кислотой с последующей активацией паром; серия 2 – обработкой отходов серной кислотой и карбонизацией; серия 3 – химической активацией в присутствии КОН)

Как видно из полученных данных, на сорбционные свойства образцов углеродных материалов значительное влияние оказывает как природа перерабатываемого полимерного материала, так и способ переработки. При одинаковых условиях получения сорбционная активность по МГ и выход образцов углей на основе ПК значительно выше соответствующих показателей для образцов на основе ПП. Предварительная обработка образцов ПК серной кислотой с последующей активацией паром позволяет получить образцы АУ, по сорбционной активности (по красителю метиленовый голубой) подобные образцам АУ, полученным из ПК по традиционной схеме изготовления АУ (карбонизация, активация, см. табл. 2) и промышленным маркам марок ОУ-А и КАУ.

Химическая активация образцов ПК гидроксидом калия позволила уже при обработке образцов при температуре 430 °С получить образцы, характеризующиеся сорбционной активностью по метиленовому голубому 192 мг/г. Кроме того, в случае активации водяным паром выход АУ оказывается значительно меньше выхода угля, полученного методом химической активации КОН.

Таким образом, проведенные предварительные исследования показали возможность применения реагентно-термической обработки полимерных отходов на основе ПК для получения сорбционных углеродных материалов. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение пористой структуры полученных образцов АУ, оптимизации условий переработки отходов ПП и ПК с получением наносорбционных материалов экологического назначения.

Разрабатываемые способы переработки отходов полипропилена и поликарбоната не только решают проблему утилизации многотоннажных полимерных отходов, но и позволяют получить наносорбционные углеродные материалы экологического назначения.

Библиографический список

1. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. – Л.: Химия, 1984 – 216 с.
3. Активированный уголь [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ctp-sorbent.ru/aktivirovannui-ygol>.
4. Термическая переработка полимерных отходов с получением жидкого топлива и наносорбционных углеродных материалов / А.А. Сурков, Р.М. Махлес, И.С. Глушанкова, М.С. Дьяков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 7.

5. Texture development during activation of carbonaceous materials derived from polyethyleneterephthalate / J.B. Parra [et al.]. Abstracts Intern. Conf. on Carbon, Oviedo (Spain), July 6–10. – Oviedo, 2003.

6. Laszlo K., Szocs A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1945.

7. Mui E.L.K., Ko D.C.K., McKay G. Production of active carbons from waste tyres – a review // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 2789–2805.

8. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene / Q. Wang [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2009. – Vol. 90. – P. 381–387.

9. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane / J. Hayashi [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 281. – P. 437–443.

10. Ставицкая С.С. Влияние некоторых модифицирующих добавок на структурные, сорбционные и каталитические свойства активных углей // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, вып. 11. – С. 1761–1769.

Получено 16.01.12