

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

В.А. Халецкий, З.К. Зинович

Факультет водоснабжения и гидромелиорации, БПИ  
Брест, Республика Беларусь

*В работе рассмотрены особенности процессов пиролиза различных типов полимеров, влияние строения макромолекулярной цепи на скорость реакции и состав продуктов термического разложения; обоснована целесообразность использования пиролиза в качестве метода утилизации как индивидуальных отходов полимеров так и их смесей.*

ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРОВ, РЕГЕНЕРАЦИЯ МОНОМЕРОВ, ПОЛИОЛЕФИНЫ, ПОЛИВИНИЛХЛОРИД, ПОЛИАМИДЫ

Пиролиз является одним из наиболее широко используемых методов термического обезвреживания полимерных отходов. Это обусловлено относительной простотой технологического оформления данного метода, низкими требованиями к исходному сырью и большой потребительской ценностью получаемого продукта.

Технология проведения пиролиза хорошо разработана и включает в себя следующие стадии: сбор полимерных отходов, отделение примесей и загрязнений, разделение полимеров по типам и, непосредственно, высокотемпературное разложение. Причем, существуют различные способы проведения последней стадии: пиролиз неподвижного слоя, периодически загружаемых отходов, пиролиз во вращающихся печах, пиролиз в псевдоожиженном слое и др. [1...3].

Существует три направления использования пиролиза как метода утилизации полимерных отходов:

1) Пиролиз полимеров с целью получения исходных мономеров (к таким полимерам относятся полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, поли- $\alpha$ -метилстирол и др.);

2) Пиролиз полимеров, с целью получения топлива (к таким полимерам относятся полиолефины, эластомеры и др., а также смеси полимеров);

3) Пиролиз полимеров, с целью получения специфических продуктов (из продуктов пиролиза полиэтилена - ПЭ получают низкомолекулярные воски, жирные кислоты и спирты, алкилсульфонаты и т.д., из продуктов пиролиза поливинилхлорида - ПВХ - соляную кислоту и соединения ароматического

ряда, из продуктов поливинилацетата - ПВА и поливинилового спирта - ПВС - высокоактивный углерод и т.д.).

При пиролизе полимеров происходят все типы химических реакций, различающихся механизмом акта химического превращения: гомолитические, гетеролитические, молекулярные и окислительно-восстановительные. Наиболее распространенными являются радикальные гомолитические реакции. Термическая деструкция (пиролиз) как карбоцепных, так и гетероцепных органических полимеров обусловлена, как правило, радикальными реакциями отрыва, замещения, диссоциации. Пиролиз гетероцепных полимеров, во многих случаях, связан с гетеролитическими реакциями (гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз, перэтерификация). В полимерах, содержащих атомы металлов переменной валентности, важную роль играют окислительно-восстановительные реакции. При определенных условиях, реакции различных химических типов могут протекать в одном и том же полимере, одновременно [4].

Представляет интерес подробнее рассмотреть особенности пиролиза отдельных полимеров:

**1) Пиролиз гомоцепных полимеров.** Протекает, преимущественно, по радикально - цепному механизму, который можно представить в виде совокупности трех основных кинетических стадий - инициирование, продолжение и обрыв цепи. На стадии инициирования происходит образование свободных радикалов. Инициирование может происходить по закону случая, с разрывом макромолекулы с одинаковой вероятностью в любом звене; возможно и инициирование по концевой группе, когда происходит ее отрыв с образованием радикалов. Однако, самую важную роль в инициировании деструкции играют "слабые" и "примесные" связи, в частности, связи в местах расположения структурных дефектов макромолекулы. Стадия продолжения цепи также может осуществляться различными способами: путем последовательного отщепления мономерных звеньев, приводящего к деполимеризации (так называемый "зип"), путем межмолекулярного переноса неспаренного электрона или путем внутримолекулярного переноса неспаренного электрона. Скорость реакции определяется прочностью связи С—Н. Наиболее легко разрывается связь у третичного атома углерода. Для обрыва цепи существует несколько возможных механизмов: линейный обрыв ( $\cdot R_n \rightarrow P_n$ ); квадратичный обрыв - диспропорционирование ( $\cdot R_r + \cdot R_s \rightarrow R_r + R_s$ ); квадратичный обрыв - рекомбинация ( $\cdot R_r + \cdot R_s \rightarrow P_{r+s}$ ). В присутствии кислорода или мономера, происходит ускорение рекомбинации в

результате передачи цепи через низкомолекулярное вещество по эстафетному механизму [4].

*Пиролиз полиолефинов.* Протекает, преимущественно, по свободно-радикальному механизму. Инициирование, путем разрыва связи, является единственным источником образования свободных радикалов, в случае линейного полимера, не содержащего примесей (полиметилена), однако, большинство полимеров содержат примеси, которые либо включены в основную цепь макромолекулы, либо находятся в виде боковых групп, случайно расположенных вдоль цепи. Эти группы и образуют слабые связи, по которым происходит разрыв.

Продолжение цепи происходит в результате различных реакций, причем, их преобладание определяется строением макромолекулы и условиями протекания реакции. Так, при невысоких температурах, последовательное отщепление мономерных звеньев не характерно для полиэтилена (выход мономера составляет всего 0,03%). Для ПЭ, в этих условиях, определяющими являются межмолекулярная и внутримолекулярная передачи цепи. У полипропилена (ПП) и полиизобутилена, в связи с наличием в цепи третичных и четвертичных атомов углерода, соответственно, углерод-углеродные связи менее прочны, чем у полиэтилена. Поэтому, выход мономера, при пиролизе этих полимеров, повышается до 0,17% у ПП и 18,10% - у полиизобутилена. Обрыв цепи происходит в результате диспропорционирования и рекомбинации.

Существует возможность протекания пиролиза и не по свободно-радикальному механизму. При этом, предполагается, что большая часть разрывов углерод-углеродных связей вызывается напряжениями, возникающими в полимерных цепях за счет теплового движения. Эти разрывы сопровождаются в свою очередь внутримолекулярным переносом атома водорода к месту разрыва. При таком типе разрывов, свободные радикалы, а значит и мономер, не образуются [5].

Какова же практическая возможность практического применения процессов пиролиза для утилизации отходов полиолефинов? Разложение полиэтилена начинается с заметной скоростью при 360°C. В интервале температур 450...525°C продуктами разложения ПЭ являются только 1-алкены и n-алканы. С повышением температуры, увеличивается содержание алкенов (при 525°C и 6 мин деструкции соотношение n-алканов и 1-алкенов достигает почти 1:1,5), большую часть продуктов составляют фракции C<sub>17</sub> - C<sub>25</sub> (наиболее ценное сырье в органическом синтезе). При более высоких тем-

пературах (650...850°C), состав продуктов существенно меняется. Пиролиз ПЭ при 740°C приводит к образованию этилена (25,5%), метана (16,2%), бензола (12,2%), высших алифатических и ароматических соединений (17,3%) и др. При 820°C, выход бензола и этилена достигает максимума, постепенно повышается доля метана, а содержание фракции C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub> - понижается [2,3,6].

Состав продуктов пиролиза полиэтилена и полипропилена близок, однако, разложение ПП протекает быстрее, что обусловлено более низкой энергией активации процесса: 230 кДж/моль для ПП и 302 кДж/моль - для ПЭ. Характерным для пиролиза полиолефинов является образование большого количества жидких и газообразных продуктов при незначительном выходе углерода. При постепенном нагревании и непрерывном удалении из реакционной зоны летучих продуктов, полиолефины полностью разлагаются без образования карбонизированного остатка [6].

При каталитическом пиролизе полиолефинов (никелевый катализатор и присутствие небольшого количества водорода, температура 400 - 450°C, давление 6,7 кПа), продуктом является смесь газолена и керосина с довольно большим выходом (при использовании ПЭНД -92,5%, ПЭВД - 95,6%, ПП - 91,4%).

Важной особенностью пиролиза полиэтилена является возможность получения полиэтиленовых восков различных типов с молекулярной массой 300...4500 и температурой плавления 80...120°C. Эти продукты, с высоким выходом, образуются при температуре пиролиза до 500°C. Процессу получения восков, на практике, сопутствует несколько стадий: дозировка отходов ПЭ в экструдер, расплавление и подача в термодеструктор, непосредственно деструкция отходов, охлаждение продукта в теплообменнике, отделение легколетучих побочных продуктов, фильтрование и усреднение готового продукта в расплаве, выгрузка образовавшихся восков. Полученные продукты используются для пропитки бумаги, картона и тканей, входят в состав лыжных мазей, печатных красок и др. [6].

*Пиролиз полистирола и его производных.* Реакция пиролиза полистирола протекает, преимущественно, по свободно-радикальному механизму. Однако, возможно расщепление макромолекулы полистирола с переносом водорода.

Пиролиз полистирола интенсивно протекает уже при 320°C. При этом, образуется стирол (62%), его димеры, тримеры и тетрамеры. При пиролизе при 500°C, помимо стирола, его димеров, три- и тетрамеров, образуется

бензол (1,5%), толуол, ксилол. Нелетучие, при нормальной температуре, фракции составляют не более 40%. Выход мономера - 45...70%, в зависимости от условий процесса. В результате каталитического пиролиза отходов полистирола в кипящем слое, количество мономера может превышать 85% [2,6].

При пиролизе полимера при 800...1200°C происходит разложение продуктов пиролиза на более мелкие осколки. Выход мономера, при этом, уменьшается, увеличивается количество бензола, появляются, во все возрастающих количествах, водород, метан, этан, ацетилен [5].

Поли- $\alpha$ -метилстирол по структуре отличается от полистирола только тем, что в  $\alpha$ -положении, по отношению к фенильной группе, у него, вместо атома водорода, находится метильная группа:

Однако, это оказывает существенное влияние на термические свойства указанных полимеров. В случае пиролиза поли- $\alpha$ -метилстирола при температуре ниже 500°C, перенос водорода от места разрыва цепей полностью исключен из-за наличия в  $\alpha$ -положении фенильных и метильных групп. При этом, возможно протекание термической деструкции только по радикальному механизму. Образующиеся макрорадикалы распадаются с образованием мономера. Так, если при пиролизе полистирола в интервале температур 200...500°C образуется не более 75% мономера, то в процессе пиролиза поли- $\alpha$ -метилстирола - выход мономера составляет 95...100% [5].

Пиролиз полидивинилстирола и политривинилстирола не сопровождается выделением мономеров, а приводит к крекингу полимеров.

Другое возможное направление пиролиза (кроме получения мономера) полистирольных отходов заключается в их совместной переработке с нефтяным коксом на коксоперерабатывающих предприятиях. Добавление отходов, практически, не требует изменения технологии и не влияет на свойства получаемого продукта [6].

*Пиролиз поливинилхлорида.* Поливинилхлорид имеет небольшую термическую стабильность по сравнению с другими полимерами. Пиролиз его протекает в две стадии: сначала происходит интенсивное дегидрохлорирование при 250...300°C, после чего, наступает период стабилизации процесса термической деструкции. Потери массы составляют, при этом, около 60%. Вторая стадия соответствует разложению углеводородной части макромолекулы и начинается выше 400°C. Остаток после пиролиза ПВХ, при 425°C, содержит вещества со средней молекулярной массой 700...800. Газообразные продукты пиролиза представляют сложную смесь насыщенных и нена-

сыщенных углеводородов (этилен, этан, пропилен, пропан, бутен, бутан, пентадиен, пентен, пентан, гексадиен, гексен, гексан, толуол, гептадиен, гептен, стирол, ксилол, октадиен, пропенилбензол, пропиленбензол, этиленхлорид и др.) [5,6].

2) *Пиролиз гетероцепных полимеров.* Одной из особенностей распада большинства гетероцепных (как правило, поликонденсационных) полимеров, является трудность отщепления мономера, в то время как, при термическом разложении гомоцепных полимеров, отщепление мономера от макрорадикала происходит легко.

При пиролизе поликонденсационных полимеров образуются значительные количества циклических продуктов, в том числе, и летучих. Замыкание отщепляемого линейного фрагмента макроцепи, с образованием ковалентной связи в значительной мере компенсирует энергетические затраты, связанные с разрывом макромолекулы.

*Пиролиз полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата.* Механизм пиролиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) изучен плохо, предполагается, что разрушение полимера начинается с разрыва слабых С-О связей. Значительно лучше исследованы продукты пиролиза. При 288°C, основным газообразным продуктом пиролиза является уксусный альдегид (80,0 мол.%), также образуются моно- и диоксид углерода, вода, метан, этан, бензол, 2-метилдиоксолан. Также, в составе газообразных продуктов в незначительных количествах обнаружены низшие олигомеры, содержащие ненасыщенный эфир; нафталин и т.д. [5]. Отмечается возможность образования терефталевой кислоты [7].

Пиролиз полибутилентерефталата имеет ряд специфических особенностей. В температурном интервале 250...280°C единственным газообразным продуктом является бутилен.

Предполагается двустадийный механизм термического распада. На стадии инициирования, происходит образование циклического переходного состояния в произвольном месте цепи с последующим ее разрывом. Затем, от образовавшейся концевой группы отщепляется бутилен. Побочными реакциями пиролиз ПБТФ не осложнен [4].

3) *Пиролиз смесей полимеров.* Разделение полимерных отходов на индивидуальные компоненты сопряжено с большими трудностями, поэтому, большой интерес представляют технологии пиролиза смесей полимеров.

Японской фирмой Mitsubishi разработана технология совместного пиролиза разных типов полимеров. Пиролиз осуществляют в несколько стадий [6]: измельчение и сушка полимерных отходов; плавление и прогрев при

температуре 300°C (при наличии в отходах поливинилхлорида, происходит его дегидрохлорирование, почти весь хлор, при этом, удаляется в виде хлористого водорода, который, поглощаясь водой, переходит в соляную кислоту); термическое разложение полимеров. Последняя стадия - перемещение продукта в емкости для разложения, состоящей из двух частей: крекинг - зоны и конденсирующей зоны. В первой из них, поддерживается температура 400...500°C, и непосредственно протекает пиролиз отходов. Во второй зоне, улавливаются высококипящие, неполностью разложившиеся олигомеры, и возвращаются в крекинг - зону. Получаемые в результате пиролиза жидкие и газообразные продукты, используются в качестве энергоносителей. Использование процессов пиролиза, наряду с материальным и химическим рециклингом пластмасс, позволяет не только значительно снизить остроту проблемы утилизации полимерных отходов, но и получить значительную экономию материальных ресурсов.

#### Литература

- 1 Bledzki A., Goracy K. - Polimery, 1992, No.6, s.241.
- 2 Коноваленко Н.Г., Мясников Г.Д. - Пласт. массы, 1977, No.11, с.3.
- 3 Пийроя Э.К., Никитина Н.П. - Пласт. массы, 1991, No.2, с.37.
- 4 Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. - М.:Химия, 1979.-272с.
- 5 Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров: Пер. с англ. - М.:Мир, 1967.-326с.
- 6 Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П., Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1982.-264с.
- 7 Санитарно-химический анализ пластмасс. Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1977.-272с.

### **РОЛЬ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ОПРОСА В АКТИВИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КУРСА ХИМИИ**

**А.Л. Гулевич, Л.А. Подолец**

Факультет водоснабжения и гидромелиорации, БПИ  
Брест, Республика Беларусь

*Рассматриваются особенности организации учебного процесса в высшей школе, предлагаются методики активизации самостоятельной рабо-*