

СЕКЦИЯ IV. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

СОДЕРЖАНИЕ

C-IV-1	3
3-IV-1	9
3-IV-2	13
3-IV-3	17
3-IV-4	22
3-IV-5	26
3-IV-6	31
3-IV-7	34

СОЗДАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МЕМБРАН ИК-ПИРОЛИЗОМ ИСХОДНОГО СУБСТРАТА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

**Юшкин А.А.¹, Балынин А.В.¹, Ефимов М.Н.¹, Муратов Д.Г.¹, Карпачева Г.П.¹,
Волков В.В.¹, Бильдюкевич А.В.², Волков А.В.¹**

DEVELOPMENT OF CARBON MEMBRANES BY IR PYROLYSIS OF POLYACRYLONITRILE SUBSTRATE

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

E-mail: halex@ips.ac.ru

Микропористые углеродные мембраны обладают высокой селективностью и проницаемостью, а также не подвержены пластификации и могут работать при температурах недоступных полимерным мембранам. Первые работы по созданию углеродных газоразделительных мембран относятся к началу 70-х годов XX века [1,2]. Углеродные мембраны работают как молекулярные сита и поэтому превосходят традиционные полимерные мембраны как по проницаемости, так и по селективности для ряда важных разделительных задач [3,4]. Это, прежде всего, разделение смесей легких олефинов/парафинов (различие диаметров молекул на уровне 0.5 Å) [4]. Также углеродные мембраны могут применяться для выделения из газовых смесей водорода [5] или диоксида углерода [6].

Постоянно расширяется и круг задач, для которых используются углеродные мембраны. Так, в работе [7] были разработаны мембраны из полиакрилонитрила в качестве прекурсора, которые были использованы в качестве пористых катодов для литиевых батарей. Углеродные мембраны могут также выступать в качестве адсорбентов при очистке водных сред [8]. Благодаря высокоразвитой внутренней поверхности более 1000 м²/г такие мембраны могут селективно сорбировать растворённые вещества размером около 1 нм, а высокая химическая устойчивость углеродных мембран позволяет использовать для их регенерации такие агрессивные вещества, как кислоты.

Основными недостатками углеродных мембран являются низкая механическая прочность и сложность их получения, так как для этой цели полимерную основу подвергают длительному и, как правило, многоступенчатому нагреву до температур порядка 1000°C. Отмечается, что существенное влияние на свойства получаемых мембран оказывает скорость нагрева и максимальная температура обработки [1]. Чем ниже скорость нагрева, тем лучше механические характеристики мембраны, а увеличение максимальной температуры позволяет получить мембраны с более высокой

проницаемостью и большим размером пор [9]. Обычно скорость нагрева составляет 0.25-10°C/мин, а суммарное время обработки может достигать 12 часов [10].

Для повышения механической прочности получаемых мембран плотный слой полимера, из которого потом образуется пористая углеродная структура, наносят на макропористую подложку обеспечивающую прочность получаемой композиционной углеродной мембраны [1]. Плотный селективный слой может быть нанесён не только на неорганическую основу, остающуюся неизменной в процессе пиролиза. В работе [11], селективный слой углеродной мембраны был получен из фенол-формальдегидной резольной смолы, а подложечный слой – из гранул фенол-формальдегидной новолачной смолы, частично сшитой при 130°C, с добавлением небольшого количества гексаметилен-тетрамина. В процессе пиролиза такой композиции образуется меньшее количество дефектов, так как усадке подвергаются не только селективный слой, но и подложка. При этом в селективном слое формируется микропористая структура, обеспечивающая высокую селективность, в то время как подложечный слой остаётся макропористым.

В настоящее время существует множество исследований, посвящённых получению углеродных мембран из различных субстратов: полиимидов [3,4], полиакрилонитрила [8,9], фенольных смол [5], полифурфуролового спирта [12], поливинилиденхлорид-акрилата [13], целлюлозы [14] и др. При производстве углеродных волокон наиболее распространённым материалом является полиакрилонитрил. Одной из причин этого является высокая степень ориентированности макромолекул [9], благодаря чему при пиролизе полиакрилонитрила образуется термостабильная высокоориентированная структура, обеспечивающая высокую механическую прочность полученного материала. Это позволяет минимизировать проблему низкой механической прочности самоподдерживающихся углеродных мембран. Saufi и Ismail [9] в 2002 году опубликовали детальное исследование получения половолоконных углеродных мембран на основе полиакрилонитрила при температурах 500-800°C. Отмечается существенное влияние температуры обработки на размер пор полученной углеродной мембраны. Выбор ПАН в качестве прекурсора при получении углеродных мембран позволяет минимизировать проблему низкой механической прочности углеродной мембраны, так как в процессе пиролиза полиакрилонитрила образуются высокоориентированные термически стабильные структуры, отличающиеся высокой прочностью.

Ранее авторами была разработана методика модификации мембран из полиакрилонитрила путём нагрева мембраны ИК-излучением [15,16]. Было отмечено, что под воздействием ИК-излучения механизм формирования сопряженных структур в полиакрилонитриле не отличается от механизма термических превращений [17]. При этом структурные превращения полиакрилонитрила под воздействием ИК-излучения происходят значительно быстрее по сравнению с традиционными методами температурной обработки [17-19].

В рамках данной работы предложена методика получения углеродных мембран, основанная на нагреве исходных мембран из полиакрилонитрила ИК-излучением. ИК-нагрев при длине волны излучения $\lambda \sim 1$ мкм для полимеров является более эффективным по сравнению с резистивно-конвективным нагревом ввиду близких значений энергии фотонов и энергии связей C–C и C–N основных групп полимеров. Это приводит к повышению уровня собственных колебаний соответствующих групп атомов в молекуле полимера, что способствует более эффективному превращению энергии ИК-излучения в тепловую энергию колебания связи и снижает порог энергии, необходимой для ее разрыва. Это дает возможность снизить температуру начала дегидрирования основной цепи ПАН при более интенсивном формировании системы $-C=N-$ и $-C=C-$ полисопряжения. При температурах выше 300°C нагрев с помощью ИК-излучения способствует более интенсивному протеканию процесса карбонизации.

В работе исследовано влияние температуры ИК-пиролиза прекурсора в диапазоне 200-400°C, а также скорости нагрева образца. Показано, что слишком высокая скорость нагрева может приводить к растрескиванию образца. Однако используемая скорость нагрева образца ИК-пиролизом (до 60°C/мин) была существенно выше, чем скорости нагрева, используемые при традиционном конвективном нагревании образцов (около 1°C/мин). Таким образом, показано, что воздействие ИК излучения позволяет ускорить процесс химических преобразований в ходе программируемого нагрева.

Для получения оптимального соотношения между проницаемостью и прочностью мембраны в работе были получены двухслойные мембраны из полиакрилонитрила, где первый слой выполнял функцию пористой подложки, и был получен по методу инверсии фаз путем осаждения в воде 20% раствора ПАН в N-метилпирролидоне (НМП). После осаждения в воде мембрану-подложку в течение 2 часов выдерживали в этаноле, после чего 1 час отмывали в гексане и далее сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20%. Далее подложку помещали в лабораторную установку импульсного ИК-излучения между двумя

графитовыми пластинами. В качестве источника некогерентного ИК-излучения использовали галогеновые лампы мощностью 1 кВт каждая с максимумом излучения в области 0.9–1.2 мкм. 22 лампы располагались параллельно друг другу с шагом 1.5 см. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель-алюмель, размещенной непосредственно под образцом. Блок управления обеспечивал подъем и снижение интенсивности ИК-излучения по заданной программе. Точность регулировки температуры составляла 0.25 °С. Температура обработки составляла 170 °С. Скорость нагрева до данной температуры составляла 1 °С/сек. Обработку проводили в атмосфере азота. Время экспозиции при температуре 170 °С составляло 5 минут. После завершения изотермической стадии образец остывал естественным путем до комнатной температуры. Это позволяло получить плёнку нерастворимую в НМП.

Для нанесения второго слоя в качестве формовочного раствора также использовали 20% раствор ПАН в НМП. Однако в отличие от первого слоя, мембрану сушили в течение 12 часов при температуре 80 °С в вакуумном шкафу. Толщина второго слоя составляла около 50 мкм. Использование одного и того же полимера при получении обоих слоёв позволяет добиться равномерной усадки мембраны в процессе пиролиза и предотвратить её растрескивание.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-00033 Бел_а и БРФФИ в рамках научного проекта № X20P-185.

Литература

1. Hamm J.B.S. et al. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. №. 39. P. 24830
2. Ash R., Barrer R.M., Lowson R.T. Transport of single gases and of binary gas mixtures in a microporous carbon membrane. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1973. Vol. 69. P. 2166
3. Adams J.S. et al. New insights into structural evolution in carbon molecular sieve membranes during pyrolysis. Carbon. 2019. Vol. 141. P. 238
4. Chu Y.H. et al. Iron-containing carbon molecular sieve membranes for advanced olefin/paraffin separations. Journal of Membrane Science. 2018. Vol. 548. P. 609

5. Roy S. et al. Preparation of carbon molecular sieve membrane derived from phenolic resin over macroporous clay-alumina based support for hydrogen separation. *Journal of Porous Materials*. 2016. Vol. 23. №. 6. P. 1653
6. He X., Hägg M.B. Hollow fiber carbon membranes: Investigations for CO₂ capture. *Journal of membrane science*. 2011. Vol. 378. №. 1-2. P. 1
7. Choudhury S. et al. Porous carbon prepared from polyacrylonitrile for lithium-sulfur battery cathodes using phase inversion technique. *Polymer*. 2018. Vol. 151. P. 171
8. Wu Q. et al. Hierarchically porous carbon membranes derived from PAN and their selective adsorption of organic dyes. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2016. Vol. 34. №. 1. P. 23
9. Saufi S.M., Ismail A.F. Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2002. Vol. 24. P. 843
10. Saufi S.M., Ismail A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. *Carbon*. 2004. Vol. 42. №. 2. P. 241
11. Steriotis T. et al. On the structure of an asymmetric carbon membrane with a novolac resin precursor // *Journal of applied polymer science*. 1997. Vol. 64. №. 12. P. 2323
12. Xu S. et al. Carbon membrane performance on hydrogen separation in H₂/H₂O/HI gaseous mixture system in the sulfur-iodine thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. №. 6. P. 3708
13. Liu J. et al. New carbon molecular sieves for propylene/propane separation with high working capacity and separation factor. *Carbon*. 2017. Vol. 123. P. 273
14. He X. et al. Preparation and characterization of hollow fiber carbon membranes from cellulose acetate precursors. *Industrial & engineering chemistry research*. 2011. Vol. 50. №. 4. P. 2080
15. Юшкин А.А. и др. Модификация мембран из полиакрилонитрила некогерентным ИК-излучением. *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Том 7. №. 2. С. 125
16. Юшкин А.А. и др. Влияние ИК-излучения на свойства полиакрилонитрила и мембран на его основе. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2017. Том 59. №. 6. С. 548
17. Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V. Carbon films from polyacrylonitrile. *Journal of Materials Research*. 1989. Том 4. №. 2. С. 452
18. Chernikova E.V. et al. Effects of synthesis conditions and the mechanism of homopolymerization of acrylonitrile on the thermal behavior of the resulting polymer. *Polymer Science Series B*. 2013. Том 55. №. 1-2. С. 1

19. Земцов Л. М., Карпачева Г. П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1994. Том 36. №. 6. С. 919

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОТЕКАНИЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЭТ-ОТХОДОВ ГЛИЦЕРИНОМ-СЫРЦОМ

Джабаров Г.В., Сапунов В.Н., Шадрина В.В., Воронов М.С., Макарова Е.М.
KYNENIC STUDY OF WASTE PET DEPOLYMERZATION BY CRUDE GLYCEROL

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва*
E-mail: ricauro@yandex.ru

Одной из самых актуальных проблем современного общества является проблема утилизации бытовых и промышленных отходов. Среди бытовых отходов особо выделяется полиэтилентерефталат (ПЭТ), который используется для производства как пищевой тары, так и полиэфирных волокон. В силу особенностей своего строения он практически не поддается биологическому разложению в окружающей среде. В связи с этим большое количество работ посвящено химическим методам переработки. Наиболее перспективными из них являются алкоголиз и гликолиз, поскольку в зависимости от используемого деполимеризующего агента получать не только мономеры для производства ПЭТ [1, 2], но также пластификаторы [3] и сырье для производства полиуретанов [4]. В то же время одним из распространенных промышленных отходов является глицерин-сырец, который образуется при производстве биодизельного топлива [5]. Большое количество примесей существенно затрудняет его очистку и, как следствие, применение в качестве сырья для получения ценных веществ, например акролеина и 1,2-пропандиола [6, 7].

В предыдущей работе [8] было установлено, что при мольном недостатке ПЭТ по отношению к содержащимся в глицерине-сырце соединениям калия основным продуктом является дикалиевая соль терефталевой кислоты. В настоящей работе было проведено кинетическое исследование данного процесса, предложена схема реакций и определены константы скорости каждой реакции.

В качестве исходного сырья использовали неочищенный глицерин-сырец, отработанный ПЭТ и этанол. Сырой глицерин содержал 61.4 мас.% глицерина, 8.5 мас.% МЭЖК и 30.1 мас.% мыла (в виде стеарата калия) и следовые количества метанола. Перед деполимеризацией ПЭТ-бутылки из безалкогольных напитков промывали водой, затем разрезали на кусочки (2.5 x 0.5 см) и сушили. Процесс проводили в трехгорлом стеклянном реакторе объемом 250 мл, оборудованном механической мешалкой и термометром. Скорость перемешивания не превышала 500-600 об/мин. Подготовленное количество ПЭТ-хлопьев загружали в реактор при температуре реакции. Реакцию проводили при атмосферном давлении и максимальном времени реакции 200 минут.

После этого реактор охлаждали на воздухе и добавляли избыток этанола, и смесь перемешивали в течение 20 минут. Затем полученную суспензию фильтровали и получившееся белое кристаллическое соединение промывали свежим этанолом и сушили на воздухе. Фильтрат содержал этанол, глицерин, МЭЖК и другие жидкие продукты. Этанол удаляли из фильтрата нагреванием в роторном испарителе при 65-70°C и 50-70 мм рт.ст. в течение 3 часов.

Содержание ионов калия определяли титрованием на титраторе модели «Аквилон» АТП-02.

Протекание сольволиза ПЭТ в глицерине-сырце можно описать двумя параллельными процессами. В процессах участвуют два вида калийных соединений – гидроксид (KOH) и соль жирных кислот (KSt) сумма которых равна количеству ионов калия в исходном глицерине-сырце. Схема процесса представлена на рис. 1.

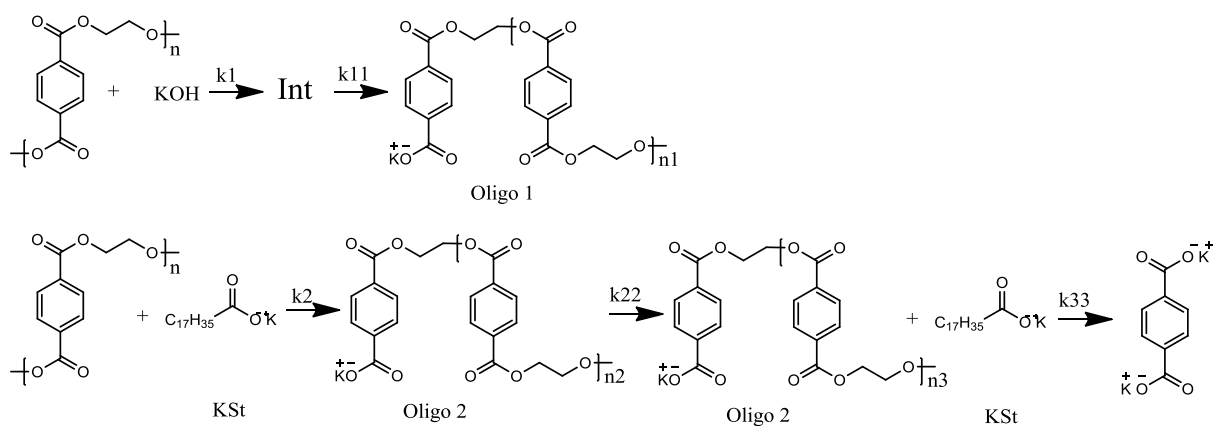


Рис. 1. Общая схема деполимеризации ПЭТ

Первоначально происходит интеркалирование гидроксида калия в слоистую структуру ПЭТ с образованием интеркалатов (Int). Скорость процесса с константой скорости k_1 должна зависеть от концентрации подвижных ионов калия и массы ПЭТ. Интеркалированные ионы калия в этот момент не определяются обычным титрованием. Далее происходит образование продуктов гидролиза ПЭТ (Oligo1) и выход их из массы твердого ПЭТ. Учитывая, что объем реакционного раствора во время реакции, практически, не изменяется, вместо концентрационных зависимостей в кинетических уравнениях будем рассматривать количество гр-эквивалентов исходных веществ и образующихся продуктов реакции. Параллельно развивается другой процесс – непосредственное взаимодействие стеарата калия с внешней поверхностью ПЭТ. Поскольку деструкция ПЭТ проходит статистически в произвольном месте и с

образованием олигомеров различной молекулярной массы, здесь тоже надо предусмотреть образование промежуточных малорастворимых в реакционной среде олигомеров, например (Oligo 2) и (Oligo 3). В первом случае, роль интермедиатов играли интеркалаты. Все указанные процессы приводят, в конечном итоге, к «растворению» исходного ПЭТ с образованием солей различных олигомеров ПЭТ, а при избытке ионов калия, деструкция протекает вплоть до образования дикалийтерефталата (DPT).

Таким образом, процесс деполимеризации ПЭТ может быть описан следующей системой уравнений:

$$d[KOH]/d\tau = -k_1 \cdot [KOH] \cdot [PET] \quad (1)$$

$$d[Int]/d\tau = k_1 \cdot [KOH] \cdot [PET] - k_{11} \cdot [Int] \quad (2)$$

$$d[Oligo1]/d\tau = k_{11} \cdot [Int] \quad (3)$$

$$d[KSt]/d\tau = -k_2 \cdot [KSt] \cdot [PET] - k_{33} \cdot [Oligo 2] \cdot [KSt] \quad (4)$$

$$d[Oligo 2]/d\tau = k_2 \cdot [KSt] \cdot [PET] - k_{22} \cdot [Oligo 2] \quad (5)$$

$$d[Oligo 3]/d\tau = k_{22} \cdot [Oligo 2] - k_{33} \cdot [Oligo 3] \cdot [KSt] \quad (6)$$

$$d[DPT]/d\tau = k_{33} \cdot [Oligo 3] \cdot [KSt] \quad (7)$$

где $[KOH]$ – количество г-эквивалентов гидроксида калия или активной части соли калия;

$[PET]$ – количество г-эквивалентов ПЭТ, взятого для реакции;

$[Int]$ – количество г-эквивалентов образующегося интеркалата калия в ПЭТ;

$[Oligo 1]$, $[Oligo 2]$, $[Oligo 3]$ – количество г-эквивалентов образующегося олигомера;

$[KSt]$ – количество г-эквивалентов солей калия;

$[DPT]$ – количество г-эквивалентов дикалийтерефталата, образующегося в данных условиях.

Искомые параметры системы дифференциальных уравнений были найдены обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов для

нелинейных функций. Далее была выполнена минимизация квадратичных отклонений расчетных от экспериментально определяемых величин количеств гр-эквивалентов калия и ПЭТ в реакционной среде. В результате этой процедуры получены значения всех констант скоростей системы уравнений (1) - (7), которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Определенные значения констант скоростей

№	$[PET]_0/[KSt]_0$	$[KOH]_0$ eq.	$[KSt]_0$ eq.	k_1 $eq^{-1} \cdot min^{-1}$	k_{11} min^{-1}	k_2 $eq^{-1} \cdot min^{-1}$	k_{22} min^{-1}	k_{33} $eq^{-1} \cdot min^{-1}$
1	0.3	0.047	0.11	1.8	0.03	0.1	0.025	0.1
2	0.5	0.047	0.11	0.7	0.015	0.16	0.5	-
3	1.0	0.047	0.11	0.3	0.015	0.05	-	-
4	1.5	0.047	0.11	0.1	0.015	0.015	-	-

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24009.

Литература

1. Liu Q., Li R., Fang T. Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 270. P. 535–541.
2. Fang P., Liu B., Xu J. et al. Polymer Degradation and Stability. 2018. Vol. 156. P. 22–31.
3. Chen J., Lv J., Ji Y. et al. Polymer Degradation and Stability. 2014. Vol. 107. P. 178–183.
4. Colomines G., Rivas F., Lacoste M.-L. et al. Macromolecular Materials and Engineering. 2005. Vol. 290. P. 710–720.
5. Johnson D.T., Taconi K.A. American Institute of Chemical Engineers Environ Prog. 2007. Vol. 26. P. 338–348.
6. Cheng L., Liu L., Philip X.Ye. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2013. Vol. 90. P. 601–610.
7. Yuan Z., Wang J., Wang L. et al. Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. P. 7088–7092.
8. Dzhabarov G., Sapunov V., Kozlovskiy R., Makarova E., Phan Dinh Kha, Voronov M., Shadrina V., Tran Diem Nhi, Kurneshova T. A. Pet Coal. 2020. Vol. 62 (1). P. 19–26.

ЛИКВИДАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, РАСТИТЕЛЬНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Иванова М.А.¹, Зенитова Л.А.¹

LIQUIDATION OF OIL SPILL BY SORBENT BASED ON POLYURETHANE FOAM, NATURAL AND POLYMER WASTE

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «КНИТУ», г. Казань*
E-mail: ms.masha987@mail.ru

В настоящее время одним из самых вредных загрязнителей окружающей среды является нефть и нефтепродукты. 1 тонна нефти способна загрязнить до 12 км² поверхности водной среды, а нефтяная пленка нарушает все физико-химические процессы. Кроме того, осевшие на дно нефтепродукты долгое время вредят флоре и фауне водоемов [1, 2]. Сложность также заключается в том, что разлитую нефть нельзя сжигать, так как морские обитатели могут задохнуться из-за отсутствия растворенного в воде кислорода. Разливы нефтехимических продуктов наносят существенный ущерб окружающей среде, поэтому вопрос снижения техногенной нагрузки на водные объекты стоит весьма остро [3, 4].

Наиболее приемлемым методом очистки следует считать использование пористых материалов, к которым относится разработанный сорбент на основе пенополиуретана, отходов сельскохозяйственных и полимерных производств [5, 6].

Эластичная природа и открытопористость сорбента позволяет проводить регенерацию поглощенного продукта как методами отжима, так и центрифугирования с последующим возвращением сорбента (эффективно до 4 циклов) в процесс ликвидации разливов [7, 8].

Объектом исследования служил сорбент, полученный на основе пенополиуретана, наполненный растительными и полимерными отходами. Такие наполнители являются общедоступными и дешевыми.

Для получения сорбента были использованы компоненты:

- компонент А для эластичного пенополиуретана (А (эл));
- компонент Б – использовалось два продукта: компонент Б (э) для эластичного пенополиуретана и компонент Б (ж) для жесткого пенополиуретана;
- варьируемое наполнение различными отходами (т.к. наполнители имеют разный объем и вес).

Наполнителями являлись отходы растительных и полимерных производств – шелуха гречихи (ШГ), растительные отходы Вьетнама – опилки акации (ОА), рисовая

шелуха (РШ), рисовая солома (РС), скорлупа грецкого ореха (ГО) и перемолотые стержни початков кукурузы (ПК), древесные опилки (ДО), полимерные отходы – отходы вспененного пенополистирола (ВПС) (упаковка для бытовой техники, видео/аудиоаппаратуры, еды и т.д.). В качестве поллютанта применялась нефть Ромашкинского месторождения (Республика Татарстан).

Получение нефтяного сорбента на основе пенополиуретана, растительных и полимерных отходов проводилось путём смешения компонента А, наполненного отходами, с компонентом Б. На рис. 1 проиллюстрирована схема получения нефтяного сорбента.

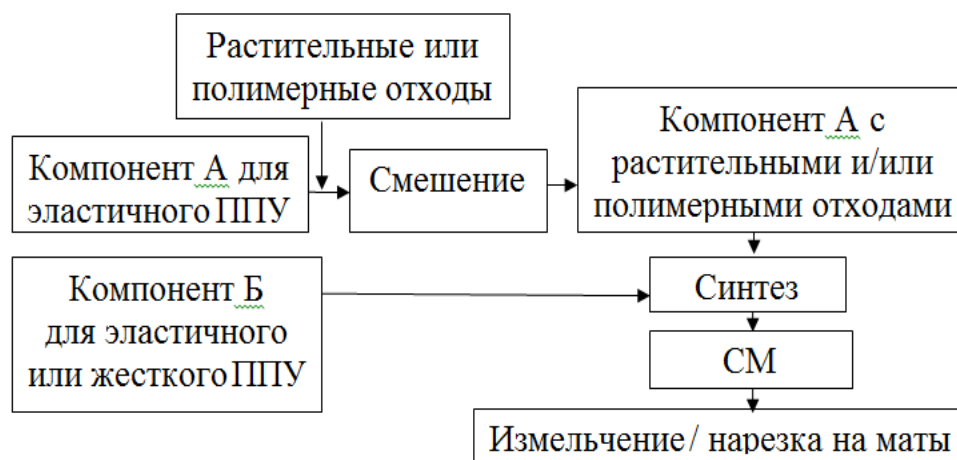


Рис. 1. Схема получения нефтяного сорбционного материала (СМ) на основе пенополиуретана, растительных и полимерных отходов

Для определения нефтеемкости сорбента в пластиковую форму вносили в определенном количестве нефть. Нефтеемкость определяли по разности масс насыщенного и исходного сорбентов через 15, 30, 60, 90 и 120 минут его пребывания в нефти. За нефтеемкость принимали величину максимального насыщения сорбента нефтью, когда кривая зависимости нефтеемкость – время поглощения выходила на плато. Значительное количество нефти сорбируется в первые 15-20 минут, что характеризует его нефтеемкость. Далее скорость сорбции снижается.

Из рис. 2 видно, что все сорбенты обладают достаточно высокой нефтеемкостью от 2.1 до 12.8 г/г. Самым эффективным является эластичный сорбент с использованием измельченной рисовой соломки. Его поглощающая способность по отношению к нефти составляет ~ 13г/г.

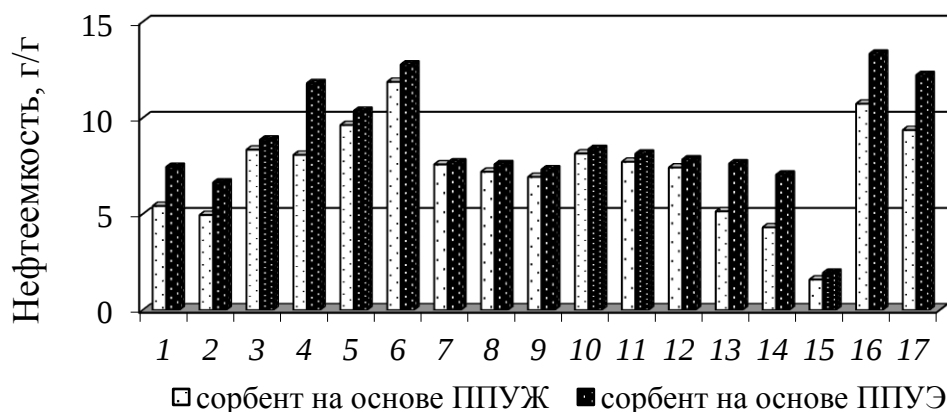


Рис. 2. Нефтеемкость сорбционных материалов с наполнителями: 1) ШГ 0.48 мас.; 2) ШГ 0.72 мас.; 3) ОА 0.56 мас.; 4) РШ 0.48 мас.; 5) РС 0.16 мас.; 6) измельч. РС 0.48 мас.; 7) ГО 0.5-1.0 мм 0.48 мас.; 8) ГО 1.0-3.0 мм 0.48 мас.; 9) ГО 3.0-5.0 мм 0.48 мас.; 10) ПК 0.5-1.0 мм 0.48 мас.; 11) ПК 1.0-3.0 мм 0.48 мас.; 12) ПК 3.0-5.0 мм 0.48 мас.; 13) ДО 0.32 мас.; 14) ДО 0.4 мас.; 15) ДО 0.48 мас.; 16) ВСП условным разм. 2-3 мм 0.16 мас.; 17) ВСП условным разм. 4-5 мм 0.16 мас.

Таким образом, установлено, что сорбент с использованием растительных отходов проявляет достаточно высокие сорбционные свойства. При этом дополнительно решается проблема квалифицированного использования отходов целлюлозосодержащих производств.

Литература

1. Алыков Н.М., Лобанов С.В., Менкеев О.А., Нгуен Кхань Зуй. Сорбция ароматических аминов и нефти из воды сорбентом ОБР-1. Геология, география и глобальная энергия. 2011. № 1. С. 69-73.
2. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод. Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 67-71.
3. Багровская Н.А, Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок. Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Том 14. № 1. С. 1-7.
4. Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А. Обеспечение экологической безопасности при разливах углеводородов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи. Безопасность жизнедеятельности. 2008. №. 9. С. 49-53.

5. Иванова М.А., Зенитова Л.А., Чикина Н.С., Муртазина Р.Т., Янов В.В. Сорбент «OILFORMSORB» для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Современные проблемы безопасности жизнедеятельности: теория и практика. Материалы II Международной научно-практической конференции. Часть II. 2011. С. 151-156.
6. Иванова М.А., Чикина Н.С., Зенитова Л.А. Ликвидация нефтяных загрязнений Бутлеровские сообщения. 2012. Том 29. № 3. С. 1-12.
7. Иванова. М.А., Муртазина Р.Т., Чикина Н.С., Янов В.В., Зенитова Л.А. Регенерация поглощенных продуктов сорбентом ППУ-ОЗК. Бутлеровские сообщения. 2011. Том 28. № 20. С. 89-93.
8. Иванова. М.А., Муртазина Р.Т., Зенитова Л.А. Центрифугирование как способ регенерации поглощённой нефти сорбентом «ГРИНСОРБ». Вестник Казанского технологического университета. 2012. Том 15. № 21. С. 127-129.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПАВ В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Милаева Е.А., Гонопольский А.М.

STUDY OF THE PRE-TREATMENT OF SURFACTANT IN THE ELECTROSTATIC SEPARATION TECHNOLOGIES OF MIXED POLYMERIC WASTES

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина,
Москва*

E-mail: epoluosmak@bk.ru

E-mail: amgonopolsy@mail.ru

Проблема накопления в окружающей среде полимерных отходов на сегодняшний день формулируется в трёх аспектах: 1) загрязнение почв, пресных водоёмов и океанов отходами потребления пластика приняло угрожающие масштабы; 2) синтез пластмасс производится из ископаемого углеводородного сырья, которое является исчерпаемым ресурсом и поэтому требует более рачительного использования; 3) продолжается поиск простых и доступных схем вовлечения вторичных полимеров в замкнутый цикл обращения (рециклинга) и технологии переработки отходов полимеров играют немаловажную роль в этих схемах.

Данная работа относится к направлению поиска экологичных, эффективных и дешёвых способов разделения вторичных полимеров. Целью исследований является разработка эффективной предварительной стадии технологии электростатической сепарации смеси измельченных полимерных отходов.

Исследование основано на результатах эксперимента с различными полимерами в работе Гонопольского А.М., Дзюбы Ю.В., Мальцевой С.С. [1], где выяснено, что деструкция поверхности частиц зависит от типа и концентрации ПАВ и времени его воздействия на полимерную частицу. Это воздействие представляет собой адсорбцию ПАВ на внешней поверхности частиц полимеров (во внешней диффузионно-кинетической области), которая вызывает появление поверхностных микротрещин, изученных Верещагиным И.П. [2].

Удалось выразить максимально возможный заряд частиц в формуле, которая базируется на законе Потенье [3], исследовании Буссройда [4], понятии энергии Гиббса [5] и теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [6]:

$$q_{\max} = 4\pi\epsilon_0 r^2 K E_{\text{вн}} \frac{3RT \ln K_{\text{pi}} \cdot \epsilon_i - 1}{RT \ln K_{\text{pi}} \cdot \epsilon_i + 2}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — относительная диэлектрическая проницаемость в вакууме, r — радиус частиц, $E_{\text{вн}}$ — напряженность электростатического поля, K_{pi} — константа равновесия при

данной температуре, T – температура процесса, K , R – универсальная газовая постоянная, ϵ_i – диэлектрическая проницаемость полимерной частицы, K – поправка на несферичность частиц, коэффициент Буссройда.

Согласно уравнению (1) были получены зависимости величины теоретически максимального заряда частиц полимеров от времени активации растворами ПАВ (рис. 1). С увеличением времени обработки раствором ПАВ растет степень деградации полимерных частиц, следовательно и возможность обрести наиболее высокий заряд.

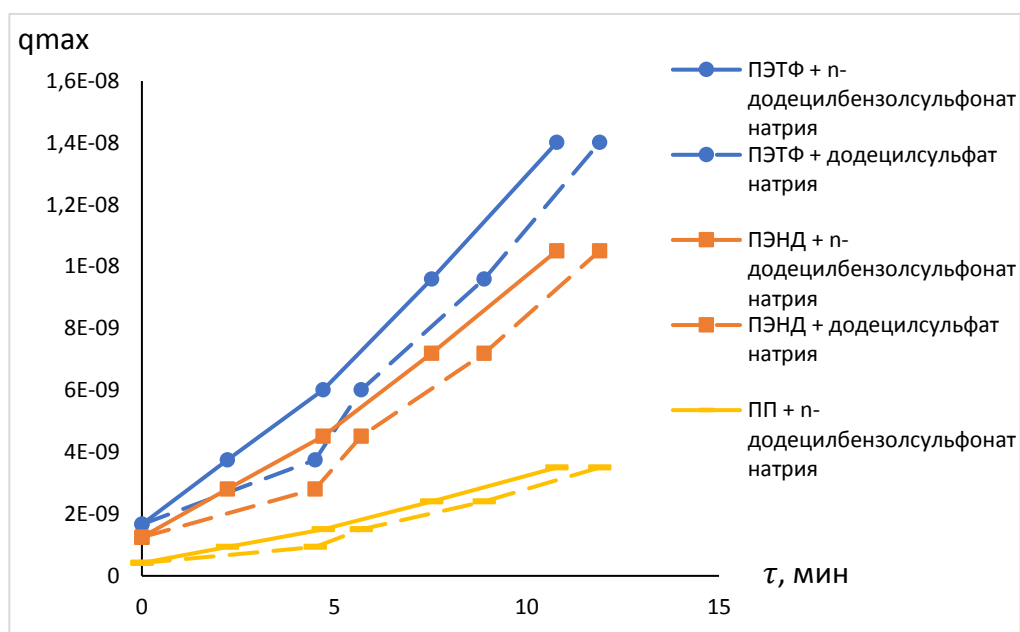


Рис. 1. Зависимость величины теоретически максимального заряда частиц полимеров от времени активации растворами ПАВ при $T = 20^\circ\text{C}$, и при напряженности электростатического поля $E_{\text{вн}} = 25 \text{ В/м}$.

В результате дробления полимеров образуются частицы несферичной формы, на рис. 2 представлена зависимость величины теоретически максимально возможного заряда от радиуса полимерной частицы с учетом поправки на несферичность. Гранулометрический анализ показал, что наибольшее значение K соответствует хрупким полимерам ПЭТФ, а наименьшее – частицам пластичных полимеров (ПУ).

Величина максимального заряда увеличивается с ростом коэффициента деградации частицы, которая зависит от формы частиц полимера, вида ПАВ, концентрации и времени обработки полимера раствором.

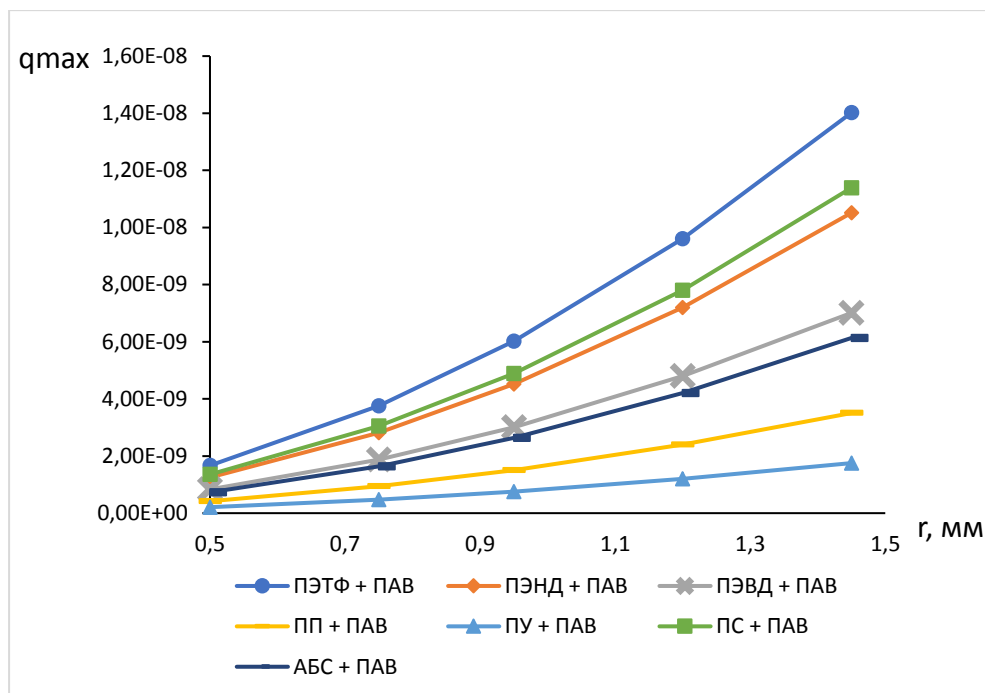


Рис. 2. Зависимость величины максимально возможного заряда от радиуса частицы при взаимодействии различных полимеров с раствором ПАВ n-додецилбензолсульфонатом натрия при напряженности поля $E_{\text{вн}} = 25 \text{ В/м}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Отношение заряда к массе частицы (2) позволило рассчитать траектории движения частиц смеси полимеров в поле барабанного электростатического сепаратора ЭСБ-1 и сравнить данные с результатами эксперимента:

$$\frac{q}{m} = \frac{4\pi\epsilon_0 K r^2 \rho_\epsilon E_{\text{вн}}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3\epsilon_0 K \rho_\epsilon A}{r(C_0 - C)} E_{\text{вн}} \quad (2)$$

Согласно рисункам 3,4, значения расчетных данных, которые относятся к частицам, активированных раствором n-додецилбензолсульфоната натрия, в большей степени приближены к результатам эксперимента. Скорее всего, это связано с тем, что после обработки раствором данного ПАВ частицы обретают больший заряд, по сравнению с раствором додецилсульфата натрия.

Деградация полимерных отходов в водных растворах ПАВ является эффективной предварительной стадией технологии электростатической сепарации смеси измельченных полимерных отходов.

Разработанная и экспериментально обоснованная модель сепарации ПАВ деградировавших частиц смешанных полимеров в электростатическом поле в дальнейшем позволит разработать технологический процесс прецизионной селективной сепарации смешанных полимерных материалов в электростатическом поле.

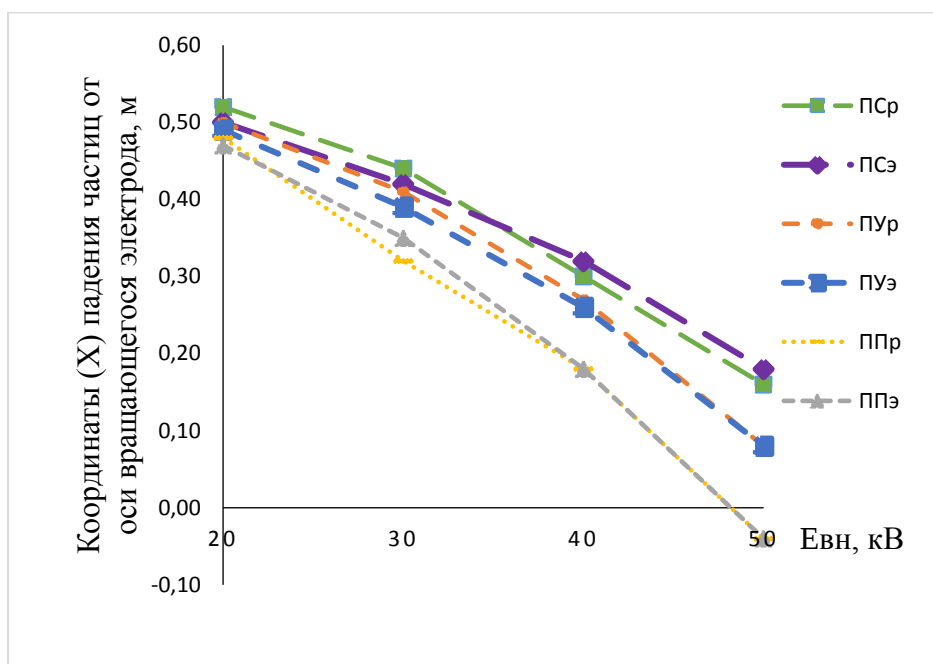


Рис. 3. Расчётные и экспериментальные траектории частиц полимерных материалов, активированных раствором п-додецилбензолсульфоната натрия, $d = 2.75$ мм, $v_0 = 2.01$ м/с в поле электростатического сепаратора ЭСБ-1 при различном напряжении на электродах

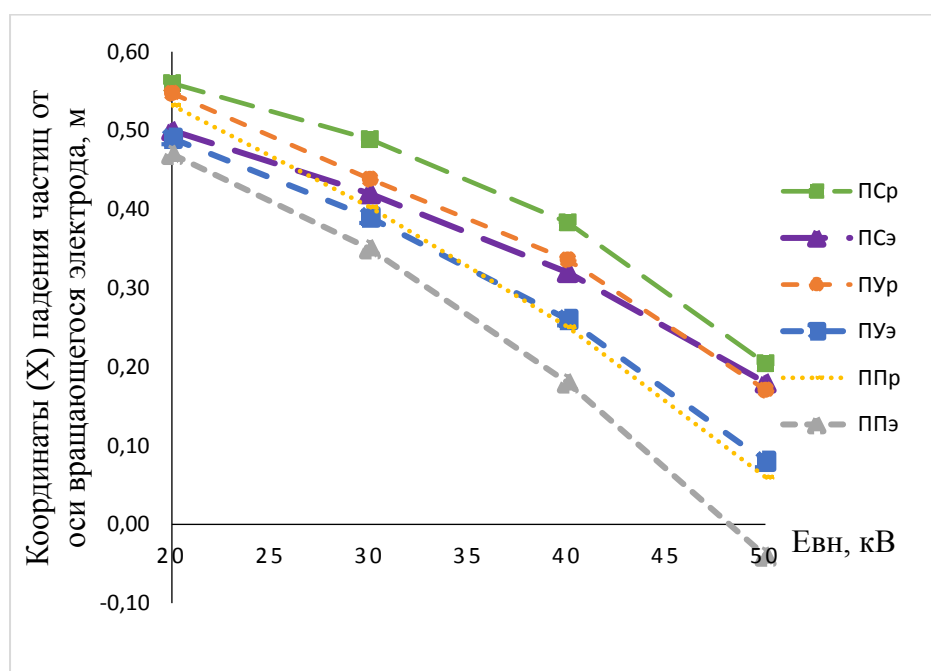


Рис. 4. Расчётные и экспериментальные траектории частиц полимерных материалов, активированных раствором додецилсульфата натрия, $d = 2.75$ мм, $v_0 = 2.01$ м/с в поле электростатического сепаратора ЭСБ-1 при различном напряжении на электродах

Литература

1. Гонопольский А.М., Дзюба Ю.В., Мальцева С.С. Особенности электростатической сепарации смешанных синтетических полимерных отходов. Экология и промышленность России. 2016. Том 20. № 12. С.30-35.
2. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М., Наука. 1974. С. 480.
3. Опарин В.Б., Петровская М.В., Виноградов К.Н. Зарядка и подвижность субмикронных и наночастиц в катодной области тлеющего разряда. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Том 11. № 5(2). С. 408—411.
4. Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами. М., Издательство "МИР", 1975. С. 27—29. 5.
5. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волынец Н.Ф. Коллоидная химия. Учеб. пособие. СПб., СЗТУ, 2004. С. 37—41. [Электронный ресурс] URL: <http://window.edu.ru/resource/080/25080/files/nwpi173.pdf> (дата обращения 05.10.2019).
6. Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М., Химия, 1986. С. 216.

**ПЕРЕРАБОТКА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КРОСС-МЕТАТЕЗИСА**

**Роевко А.В., Денисова Ю.И., Жигарев В.А., Грингольц М.Л., Финкельштейн Е.Ш.,
Кудрявцев Я.В.**

**PROCESSING OF UNSATURATED POLYMERS USING THE REACTION OF
MACROMOLECULAR CROSS-METATHESIS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: royenko@ips.ac.ru

Реакция метатезиса олефинов, протекающая с раскрытием двойных связей и обменом алкилиденовых фрагментов, после открытия в середине XX века быстро нашла промышленное применение в процессе превращения пропилена в этилен и 2-бутен (Phillips Triolefin Process), в обратном процессе, известном как Olefin Conversion Technology (OCT), а также в получении промышленных полимеров – полинорборнена (торговая марка Norsorex), полиоктенамера (торговая марка Vestenamer), полидициклопентадиена (торговая марка Telene и др.) [1, 2]. Давний интерес вызывает возможность использования реакции метатезиса в процессах деструкции ненасыщенных полимеров, таких как полибутадиен, полиизопрен, полинорборнен и др. Наиболее изученные подходы включают взаимодействие полимеров с низкомолекулярными олефинами, в качестве которых чаще всего используются доступный этилен, либо алкены с функциональными заместителями. Этенолиз полимеров позволяет резко снизить их молекулярную массу и облегчить утилизацию обычными методами. Взаимодействием с функциональными алкенами получают макромолекулы с концевыми реакционными группами, так называемые телехелики, удобные для дизайна блок-сополимеров. В последнее время актуальны исследования, направленные на синтез циклоолигомеров и макроциклов, обладающих в сравнении с линейными молекулами целым рядом преимуществ, такими как меньшая вязкость, более высокая температура стеклования, меньшие гидродинамический объем и радиус, применяемые как пластификаторы, реологические модификаторы, смазочные и биомедицинские материалы [3,4].

Развиваемый нами в ИНХС РАН макромолекулярный кросс-метатезис также может служить подходом к переработке ненасыщенных промышленных полимеров и их отходов в продукты квалифицированного использования и в качестве решения экологических проблем [5]. Так, недавно показано, что кросс-метатезис полибутадиена с полиуретанами приводит к мультиблок-сополимерам, которые можно применять в производстве шин для повышения их долговечности и уменьшения расхода топлива

[6]. Наиболее перспективным представляется использование кросс-метатезиса для переработки полимеров с экранированными двойными связями, такими как полинорборнен, полидициклопентадиен, для которых образование циклоолигомеров затруднено. В данной работе показано, что кросс-метатезис полинорборнена с полиоктенамером и его кислородзамещенными производными в зависимости от условий реакции приводит к образованию статистических мультиблок-сополимеров либо низкомолекулярных олигомеров и циклоолигомеров (рис.1).

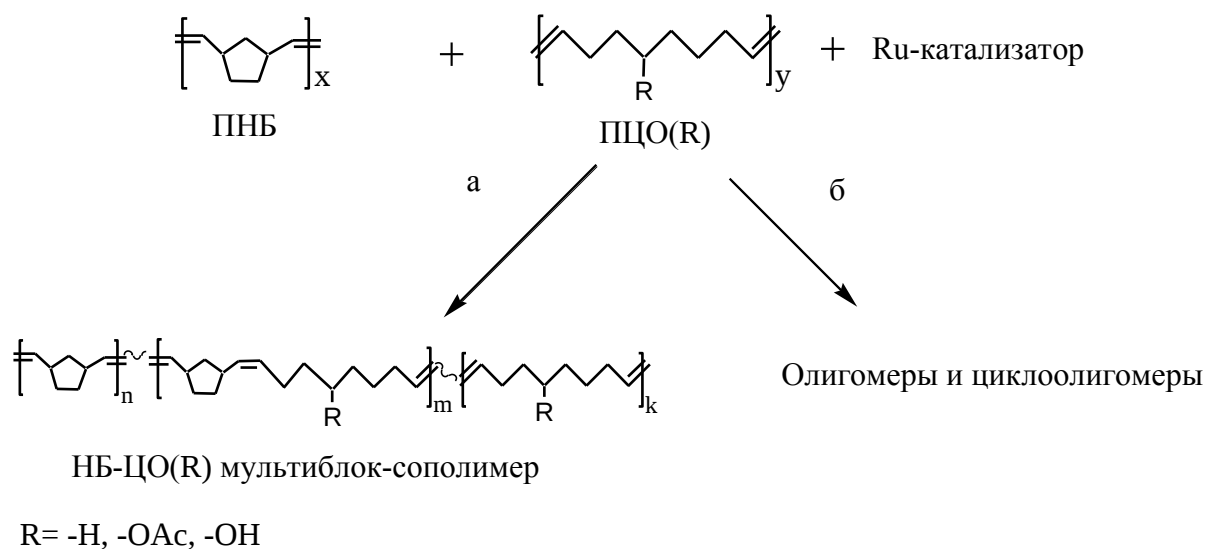


Рисунок 1. Переработка полиолефинов в мультиблок-сополимеры или циклоолигомеры

Получение мультиблок-сополимеров протекает по межцепной реакции метатезиса (рис. 1, направление **а**), для которой необходима высокая концентрация полимеров в растворе. Строение получаемого продукта регулируется такими параметрами, как время реакции, концентрация и тип катализатора, соотношение реагентов. Нами синтезированы и охарактеризованы мультиблок-сополимеры норборнена и замещенных циклооктенов с различной средней длиной блока, изучены их термические и кристаллические свойства.

Для повышения выхода низкомолекулярной фракции циклоолигомеров, образующихся в результате внутримолекулярной реакции (рис. 1, направление **б**), необходимо снижение концентрации полимера в реакционной смеси, изменение типа катализатора. Строение полимера тоже влияет на способность образования олигомеров,

так, линейные молекулы полициклододецена (ПЦДД) и полиоктенамера более склонны к образованию циклоолигомеров, чем более жесткий полинорборнен. В результате взаимодействия полинорборнена с ПЦДД при высокой концентрации катализатора доля низкомолекулярных продуктов достигает 50% уже через 1.5 ч, однако затем она снижается за счет встраивания в сополимер жестких блоков полинорборнена (рис. 2) [7].

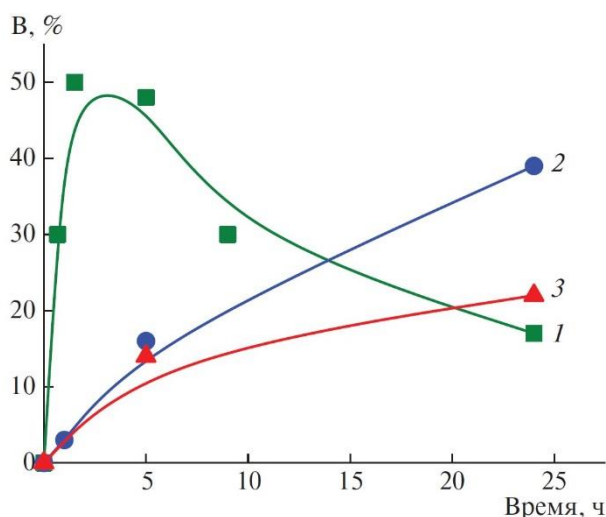


Рисунок 2. Зависимость доли низкомолекулярной фракции (В) от времени реакции при концентрации катализатора 5 (кривая 1), 1 (2) и 0.33 (3) мол. % [7]

Исследовано влияние концентрации полимеров в реакционной смеси, температуры, времени реакции, типа и концентрации катализатора на выход низкомолекулярной фракции в ходе реакции кросс-метатезиса. Полученные продукты охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ, ГХ-МС.

Работа выполнена за счет средств РФФИ (Соглашение № 20-03-00703)

Литература

- [1] J. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) 39–45. doi:10.1016/j.molcata.2003.10.049.
- [2] K.J. Ivin, J.C. Mol, Applications of the Olefin Metathesis Reaction, in: Olefin Metathesis Metathesis Polym., 1997. doi:10.1016/b978-012377045-5/50018-5.
- [3] J.P. Edwards, W.J. Wolf, R.H. Grubbs, The Synthesis of Cyclic Polymers by Olefin Metathesis : Achievements and Challenges, (2019) 228–242. doi:10.1002/pola.29253.
- [4] A. Blencowe, G.G. Qiao, Ring-opening metathesis polymerization with the second generation hoveyda-grubbs catalyst: An efficient approach toward high-purity functionalized macrocyclic oligo(cyclooctene)s, J. Am. Chem. Soc. (2013).

doi:10.1021/ja312418z.

- [5] M.L. Gringolts, Y.I. Denisova, E.S. Finkelshtein, Y. V. Kudryavtsev, Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis, *Beilstein J. Org. Chem.* 15 (2019) 218–235. doi:10.3762/bjoc.15.21.
- [6] Y. Shoda, Polybutadiene rubbers with urethane linkages prepared by a dynamic covalent approach for tire applications, (2020).
- [7] Y.I. Denisova, V.A. Zhigarev, M.L. Gringolts, G.A. Shandryuk, A.S. Peregudov, E.S. Finkelshtein, Y. V. Kudryavtsev, Cyclododecene in Olefin Metathesis: Polymerization and Macromolecular Cross-Metathesis with Polynorbornene, *Polym. Sci. - Ser. C.* 61 (2019) 120–133. doi:10.1134/S1811238219010053.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РОССИЙСКИХ МЕДИЦИНСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ КЛАССОВ ОПАСНОСТИ Б И В ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ

**Полианчик Е. В., Зайченко А.Ю., Молоканов А.А., Тарасов Г.А., Яновский Л.С.,
Гусев Б.В.**

PROBLEMS OF USING WASTE OF MEDICAL INSTITUTIONS OF HAZARD CLASSES B AND C IN RUSSIA AS A SECONDARY RAW MATERIAL FOR ELECTRIC POWER

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, МО

E-mail: tarasovjora@yandex.ru

В настоящее время в России основным нормативным документом, регулирующим правила обращения с медицинскими отходами (МО), образующимися в результате деятельности фармацевтических и медицинских организаций, является СанПин 2.1.7.2790-10 «Санитарно-эпидемиологические требования к обращению с медицинскими отходами». Стоит отметить, что из-за того, что МО выведены из сферы влияния Федерального закона №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», Федерального закона №99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» и Федерального закона №99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» управление потоками МО частично выпало из сферы государственного регулирования [1].

В России принято разделение МО на 5 классов опасности:

- А – эпидемиологически безопасные отходы;
- Б - эпидемиологически опасные отходы, в том числе анатомические (возможное инфицирование микроорганизмами 3 – 4 группы патогенности);
- В – чрезвычайно эпидемиологически опасные отходы, в том числе анатомические (возможное инфицирование микроорганизмами 1 – 2 группы патогенности);
- Г – токсичные отходы;
- Д – радиоактивные отходы.

Отходы класса А приравниваются к твердым коммунальным отходам и могут быть переработаны вместе с ними. Отходы классов Г и Д утилизируются соответственно технологическим инструкциям на специальных предприятиях. Отдельно обстоит дела с отходами классов Б и В.

МО классов Б и В собираются в специальные мешки и не подлежат сортировки по морфологическому составу. Герметично запакованные, они должны быть обеззаражены/обезврежены любым доступным для организации методом. Обеззараживание/обезвреживание отходов классов Б может осуществляться

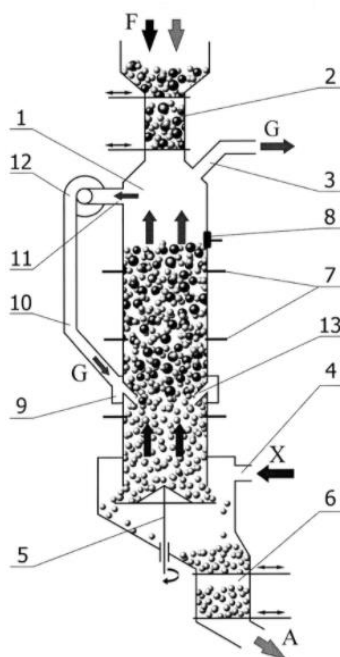
централизованным или децентрализованным способами. Отходы класса В, подлежат только централизованному обеззараживанию/обезвреживанию. При децентрализованном способе участок по обращению с отходами располагается в пределах территории организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность. При централизованном способе участок по обращению с медицинскими отходами располагается за пределами территории организации, осуществляющей медицинскую и/или фармацевтическую деятельность, при этом организуется транспортирование отходов.

При любом выбранном варианте отходы должны быть обработаны таким образом, чтобы была потеряна возможность их вторичного использования и устранена потенциальная патогенная среда. Поскольку рециклинг при таких условиях невозможен ввиду того, что отходы не сортируются и в случае измельчения смешиваются, наиболее подходящим способом переработки является термическая утилизация с получением энергии.

В МО класса Б и В в зависимости от типа медицинского учреждения доля полимеров может достигать до 30% на сухую массу, в связи с чем их низшая теплота сгорания достигает до 19 МДж/кг. Но использование МО в качестве вторичного топлива для получения энергии затруднено. Состав отходов непостоянен и не может контролироваться. Прямое сжигание такой смеси приведет к выбросу большого количества вредных веществ в атмосферу. Это происходит ввиду того, что многие полимеры, используемые в медицине, содержат в себе хлорорганические соединения. После их сжигания образуются супертоксичные вещества – диоксины и фураны [2]. Очистная система для специализированной установки по прямому сжиганию МО потребует больших капиталовложений, что скажется на цене оказания услуг. Сжигание МО вместе с твердыми коммунальными отходами допустимо, при том условии, что они прошли обезвреживание. Поскольку в нынешних экономических условиях малое количество больниц оснащено установками для децентрализованного обезвреживания, сжигание МО на мусоросжигательных заводах почти не осуществляется.

Для централизованной термической переработки МО классов Б и В с получением тепла и, возможно, электрической энергии предлагается использовать метод газификации твердого топлива разработанный в ИПХФ РАН (рис. 1) [3]. Подробно особенности этого процесса описаны в работе [4]. Отходы F, с добавлением твердого кускового материала (твёрдого теплоносителя), который также служит для продвижения слоя топлива и обеспечения его газопроницаемости, загружают в реактор 1,

выполненный в виде вертикальной шахтной печи, через загрузочное устройство 2, снабженное газоплотным затвором. Уровень загрузки поддерживают постоянным на уровне датчика уровня загрузки 8. В верхней части реактора находится устройство 3 вывода газа, через которое отбирают горючий газ G. Топливо в реакторе опускается под действием собственного веса. Топливо нагревается восходящим потоком газа, сохнет и пиролизуется в бескислородной среде с образованием пиролизных газов и кокса. Ококсованное топливо поступает в зону горения на уровне устройства подачи горючего газа 9, выполненного в виде равномерно распределенных по окружности фурм 13, объединенных коллектором. В зоне горения на уровне устройства подачи горючего газа 9 кокс и частично горючий газ реагируют с воздухом X, который подают через устройство ввода 4 в нижней части реактора 1 в недостатке по отношению к топливу. Воздух X, поднимаясь к зоне горения нагревается, охлаждая негорючий материал (твёрдый теплоноситель в смеси с золой топлива). Режим работы установки управляется таким образом, чтобы температура в зоне горения не превышала 900 °С. В результате образуется горючий газ, содержащий водород и окись углерода. Образовавшийся при газификации кокса твердый остаток с помощью вращающегося колосника 5 выгружают из реактора через затвор 6. Горючий газ G частично отбирают в устройстве 11. Нагнетаемый вентилятором 12 он по газоходу 10 поступает в среднюю часть реактора через коллектор и фурмы 13. Температуру в реакторе непрерывно измеряют датчиками 7 и регулируют подачу горючего газа G в различные фурмы с помощью заслонок.



1 – Реактор; 2 – Загрузочное устройство; 3 – вывод газа; 4 – ввод кислорода; 5 – вращающийся колосник; 6 – выходной затвор; 7 – датчики температуры; 8 – датчик уровня загрузки; 9 – подача горючего газа; 10 – газоход; 11 – отбор газов; 12 – вентилятор; 13 – пояс фурм.

Рис. 1. Газификатор твердого топлива, разработанный в ИПХФ РАН [3].

Получаемый горючий генераторный газ предлагается дожигать в отдельной топке и использовать получаемую энергию для производства электричества и тепла. Установка данного типа может обладать пропускной способностью по МО до 700 кг/ч. Даже при условии того, что низшая теплота сгорания МО будет равняться 10 МДж/кг, данная установка сможет производить тепловую мощность порядка 2 МВт без учета потерь и затрат за собственные нужды.

При пиролизе хлорсодержащих изделий в бескислородной среде хлор, в основном, выделяется в виде хлороводорода [5]. В результате разделения процесса на предварительную газификацию и сжигание генераторного газа количество выделяющихся диоксинов и фуранов падает многократно при сравнении с прямым сжиганием [6]. Для подавления выбросов хлороводорода и дополнительного подавления образования хлорированных диоксинов и фуранов при горении получаемого генераторного газа в рассматриваемой установке можно добавлять оксид кальция [7]. Таким образом можно отказаться от сложных систем очистки, что позволит снизить капитальные и эксплуатационные затраты, и сделает данную технологию привлекательной для рынка.

Помимо проблемы диоксинов и фуранов при реализации сжигания МО стандартными способами возникает другая, связанная с их неоднородным составом, что, в свою очередь, влияет на низшую теплоту сгорания топлива и на режим работы установки. При прямом сжигании твердых коммунальных отходов эту проблему решают сжиганием с повышенным избытком воздуха, что дополнительно приводит к повышенному образованию диоксинов и фуранов.

В газификаторе твердого топлива, разработанном в ИПХФ РАН, эта проблема решается твёрдым теплоносителем, загружаемым совместно с МО. Он аккумулирует в себе тепло, что делает систему менее чувствительной к изменению состава загружаемых отходов. Дополнительно твёрдый теплоноситель позволяет эффективно использовать тепло, выделяющиеся в установке, что повышает ее КПД.

Литература

1. Пономарев М.В., Цомартова Ф.В. Правовой режим отходов медицинской деятельности // Журнал российского права. 2019. №9.
2. Солдатенко Н.А., Карманов В.В., Вайсман Я.И., Самутин Н.М. Обеспечение безопасности при термической утилизации медицинских отходов, содержащих поливинилхлорид // Гигиена и санитария. 2013. №1.
3. Способ газификации твёрдого топлива и устройство для его осуществления: пат. 2730063 Рос. Федерация: МПК F23G 5/027, F23B 80/02, F23C 9/00, C10J 3/22 / Баканов К.Д., Глазов С.В., Жирнов А.А., Зюбин Л.В., Полианчик Е.В.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Альтернативные тепловые технологии" (ООО АТТ), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН). – № 2019111407; заявл. 16.04.2019; опубл. 17.08.2020, Бюл. № 23.
4. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Салганский Е.А., Лемперт Д.Б. Автоволновые процессы при фильтрационном горении в противоточных системах Успехи химии, 2012, Том 81, № 9, С. 855-873.
5. Зройчиков Н.А., Фадеев С.А., Двоскин Г.И., Дудкина Л.А., Корнильева В.Ф., Тарасов Г.А. Предварительная дегалогенизация хлорсодержащих медицинских отходов. Экология и промышленность России. 2019. Том 23. № 9. С. 4-9.
6. Lomnicki S., Dellinger B. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/Silica surface // J. Phys. Chem. A. 2003. №. 107. P. 4387-4395.
7. Балабаева Е.М., Коршунова Л.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Цветков М.В. Нейтрализация хлора кальцийсодержащими сорбентами непосредственно в процессе газификации твёрдого топлива. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. №8. С. 190-194.

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ДОБАВКИ К МОТОРНОМУ ТОПЛИВУ

Титов Е.Н., Смальченко Д.Е., Тарасенко Е.А., Фурда Л.В., Лебедева О.Е.
**SECONDARY POLYPROPYLENE TRANSFORMATION INTO ADDITIVES TO
MOTOR FUELS**

*ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский
университет», г. Белгород, Россия,
E-mail: titov.evgeniy96@gmail.com*

С каждым годом потребление полимерных материалов продолжает увеличиваться и, соответственно, проблема переработки пластиковых отходов становится более актуальной. Термическое разложение полиолефинов на данный момент изучено достаточно хорошо [1-5]. В настоящее время известны и широко применяются технологии пиролизной переработки данных полимеров с получением продуктов, сходных по составу с сырой нефтью. Использование катализаторов в процессе термического разложения дает возможность получения узкого и специфичного набора углеводородов. Наиболее широко применяемыми катализаторами при термокаталитической деструкции пластиковых отходов являются алюмосиликатные катализаторы.

Ранее проведенные эксперименты показали эффективность катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов с содержанием алюминия 1.6–12.9 мас.% в процессе термокаталитической деструкции полиэтиленовой пленки в жидкие углеводороды [6]. В настоящей работе исследована способность данных материалов осуществлять разложение полипропилена в углеводороды бензиновой фракции.

Объектом исследования являлись стаканы полипропиленовые одноразовые ГОСТР 50962-96. Катализаторы синтезировали золь-гель методом путем совместного гидролиза при pH=9 спиртового раствора тетраэтоксисилана (в соотношении тетраэтоксисилан:спирт 1:1) и водного раствора нитрата алюминия заданной концентрации.

Результаты, полученные для исследуемых смесей катализаторов с полипропиленом в условиях термического анализа, показали, что термокаталитическое превращение протекает в интервале температур 280-410°C. Стоит отметить, что присутствие катализатора способствует значительному снижению максимальной температуры процесса разложения по сравнению с термодеструкцией.

Каталитическое разложение полипропилена проводили с применением специальной установки в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора

и реагента в токе аргона при температуре 300-350°C и атмосферном давлении. В реакционной смеси массовое отношение полипропилен:катализатор во всех экспериментах составляло 3:1. В табл. 1 представлены результаты по выходу целевых продуктов, полученных в условиях данного опыта.

Таблица 1. Выход жидких продуктов деструкции полипропилена в зависимости от состава алюмосиликатного катализатора.

Содержание алюминия в образце катализатора, мас. % ($\pm 0.3\%$)	1.6	2.4	8.1	12.0	12.9
Выход жидких продуктов, мас. % ($\pm 2\%$)	55	69	80	64	65

Максимальное количество жидких углеводородов 80 мас. % получено на образце алюмосиликата с содержанием алюминия 8.1%. В последующих экспериментах объекты были исследованы более подробно.

Для данного катализатора индикаторным методом Гаммета проведена идентификация и количественная оценка поверхностных центров различной кислотности. Установлено присутствие активных центров со значениями pK_a в интервале – 4.4–12.8 с ярко выраженным максимумом при $pK_a = 1.02$. Значение функции Гаммета характеризует исследуемый образец как материал средней кислотности.

Катализат изучен методом газо-жидкостной хроматографии по ряду н-алканов, по результатам которого идентифицированы углеводороды состава C_8 - C_{11} . Также проведен экспресс-анализ определения октанового числа с применением октанометра «Октан-И» методом добавки определенного количества целевых продуктов к исходному бензину марки АИ-92 (ГОСТ 32513-2013). Результаты измерений октанового числа смеси бензина и продуктов деструкции полипропилена представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения октанового числа смеси бензина марки АИ-92 и продуктов деструкции

Объемное соотношение бензин : продукты деструкции	Исходный бензин	30:1	30:2	30:3
Значение октанового числа	92.6	93	93.2	93.8

Как видно из полученных данных, введение продуктов деструкции в бензин марки АИ-92 повышает качество смеси с точки зрения топливных характеристик.

Продукты термокаталитического превращения полипропилена возможно применять с целью повышения октанового числа моторных топлив.

Литература

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров; пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967. 328 с.
2. Jiraroj D., Chaipurimat A., Kerdsa N. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016. Vol. 120. P. 529.
3. Yizun Wang, Yu Wang, Yanan Zhu et al. Energy & fuels. 2016. Vol. 10. P. 1.
4. Kaixin L., Shao W. L., Guoan Y. et al. Energies. 2016. Vol. 9. P. 1.
5. Anene A.F., Fredriksen S.B., Saetre K.A. et al. Sustainability. Vol. 10. 2018. P. 1.
6. Фурда, Л.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. Журн. прикл. химии. 2008. Том 81. № 9. С. 1555.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ВЫБОРА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

**Охотникова Е.С.¹, Ганеева Ю.М.¹, Фролов И.Н.², Фирсин А.А.^{1,2}, Юсупова Т.Н.¹,
Фазылзянова Г.Р.^{1,2}**

EXPRESS METHOD OF SELECTION OF RECYCLED POLYETHYLENES FOR BITUMINOUS BINDING MATERIALS PRODUCTION

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН*

E-mail: okhotnikova@iopc.ru

² *Казанский национальный исследовательский технологический университет*

Битумные вяжущие широко используются в дорожном строительстве, а также при получении кровельных материалов. Модификация битумов полимерными добавками, в т.ч. вторичными, позволяет существенно улучшить их пластические свойства [1-2]. Непостоянство состава вторичных полиэтиленов (ПЭ), являющихся смесью переработанных полимерных отходов, может приводить к неконтролируемому разбросу технологических свойств модифицированных продуктов [3,4]. С целью поиска критериев выбора вторичных ПЭ, используемых в качестве модификаторов битумов, проведено изучение термических и механических характеристик вторичных ПЭ, состава и структуры окисленных битумов, наиболее часто используемых для получения битум-полимерных вяжущих (БПВ), а также пластических свойств, состава и структуры БПВ на их основе.

Для получения БПВ использованы технические битумы марок БНК 40/180 и БНД 60/90. В качестве модификаторов окисленных битумов выбраны вторичные ПЭ, которые являются переработанными полимерными отходами. Их технологические свойства приведены в табл. 1. Определены такие показатели, как показатель текучести расплава (ПТР), температуры стеклования и текучести (метод термомеханического анализа), а также температуры начала ($T_{н. пл.}$) и минимума плавления ($T_{мин. пл.}$), средневзвешенная температура плавления ($T_{пл.ср/вз}$) и энтальпия плавления (ΔH) (метод дифференциальной сканирующей калориметрии).

БПВ приготовлены перемешиванием расплава битума и полимера с использованием двух лопастной Z – образной мешалки при температуре 180°C и скорости вращения 420 об/мин в течение 3 часов. Содержание ПЭ изменялось от 1 до 13 мас.% с шагом 2%.

Показано, что образцы вторичных ПЭ различаются по температурам плавления и ширине данных эффектов, значениям ПТР, характеризующим вязкость ПЭ,

температурам стеклования и текучести, что свидетельствует о различиях в молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении вторичных ПЭ.

Таблица 1. Технологические свойства вторичных ПЭ

	ПРТ при 180°C, г/10 мин	T _{стеклования} , °C	T _{текучести} , °C	T _{н. пл.} , °C	T _{мин. пл.} , °C	T _{пл.ср/вз.} , °C	ΔH, Дж/г
ПЭ1	1.77	-33	112	89.7	127.5	120	82.6
ПЭ2	0.36	-14	132	124.8	133.9	130	168.5
ПЭ3	2.34	-37	113	90.8	113.2	110	61.7

При исследовании методом ДСК вторичных ПЭ показано, что плавление кристаллитов вторичных полиэтиленов происходит в широком температурном интервале от 90 до 135°C (рис. 1). Согласно работе [5] подобное термическое поведение свидетельствует о присутствии во вторичном ПЭ отдельных кристаллических фаз с различными весами.

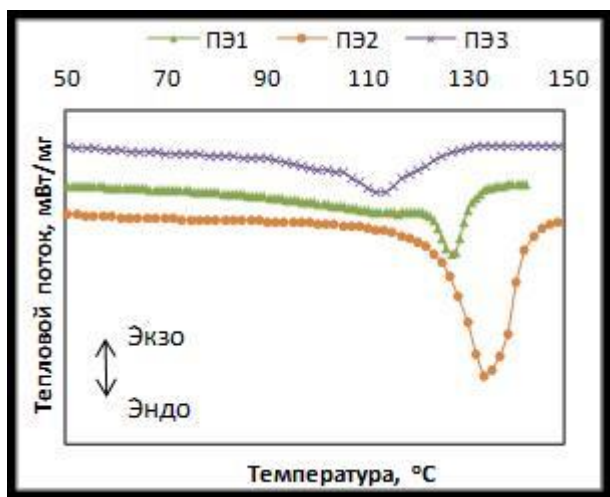


Рис. 1. Кривые теплового потока вторичных ПЭ

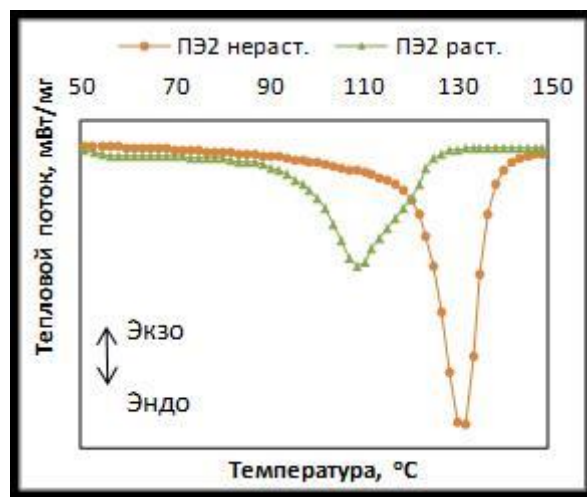


Рис. 2. Кривые теплового потока растворимой и нерастворимой частей ПЭ

На примере эксперимента моделирующего процесс совмещения ПЭ с компонентами битума установлена взаимосвязь фазовой структуры вторичного ПЭ с совместимостью с битумом. Часть вторичного ПЭ с температурами плавления ($T_{пл} = 95-125^\circ\text{C}$) (низкотемпературная фаза) растворяется в углеводородах парафинового и ароматического типа (гексан и бензол). Другая часть с температурами плавления ($T_{пл} = 120-135^\circ\text{C}$) (высокотемпературная фаза) не растворяется в углеводородных компонентах и сохраняет исходную структуру. Термические характеристики растворимой и нерастворимой частей вторичного ПЭ представлены на рис. 2. Соотношение данных фаз

во вторичном ПЭ достаточно точно определяется по его средневзвешенной температурой плавления. В образцах вторичных ПЭ, выбранных для приготовления БПВ, доля высокотемпературной фазы увеличивается в ряду ПЭ2→ПЭ1→ПЭ3 и составляет 9, 56 и 74%, соответственно.

Показано влияние соотношения во вторичном ПЭ высоко- и низкотемпературных фаз, которое наиболее точно определяется по значению средневзвешенной температуры плавления, на совместимость битума и полимера, а также пластические свойства БПВ. ПЭ, средневзвешенная температура плавления ($T_{\text{пл.ср/вз}}$) которого выше или равно 130°C , совмещается с битумом только в интервале низких концентраций (до 3 мас.%). При этом улучшение пластических свойств битума происходит за счёт увеличения количества дисперсной высокотемпературной фазы. ПЭ, средневзвешенная температура плавления которого ниже 120°C , совмещаются с битумом в более широком концентрационном интервале (до 13 мас.%). В этом случае улучшение пластических свойств БПВ будет происходить как за счёт загущения дисперсионной среды низкотемпературной фазой, так и за счёт увеличения в битуме количества высокотемпературной дисперсной фазы вторичного ПЭ [4]. В общем, верхний предел пластичности БПВ определяется температурой плавления и содержанием высокотемпературной фазы введенного вторичного ПЭ, нижний предел пластичности и упругие свойства - содержанием в полимере низкотемпературной фазы. Для вторичных ПЭ с $T_{\text{пл.ср/вз}} = 120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ для определения содержания модификатора в БПВ и прогнозирования их технологических характеристик следует дополнительно учитывать долю низкотемпературной фазы (для получения кровельных материалов доля низкотемпературной фазы должна быть более 50 мас.%).

Показано, что изменение пластических свойств БПВ при увеличении концентрации вторичного ПЭ не подчиняется линейной зависимости. Установлены критические концентрации вторичного ПЭ в БПВ, при которых происходят резкие изменения их реологического поведения и структуры. При низких концентрациях ПЭ реологическое поведение БПВ подобно поведению битума, а полимер-обогащенная фаза диспергирована в композиции в виде отдельных частиц. При концентрациях полиэтилена выше критических в зависимости от состава ПЭ происходит либо расслоение системы, вследствие низкой совместимости полимера и битума, либо образование со-непрерывной структуры БПВ. Значения данных концентраций зависит от состава битума.

На основании полученных результатов в качестве критериев подбора вторичных ПЭ для получения БПВ предлагается использовать такой показатель как средневзвешенная температура плавления (рис. 3). Показано, что БПВ с низким содержанием вторичного ПЭ (1–3 мас.%) могут использоваться для получения материалов дорожного назначения (марки БПВ 60 и 40), а БПВ с высоким (выше 5 мас.%) содержанием вторичного ПЭ со средневзвешенной температурой плавления ниже 120°С – в качестве вяжущих при получения кровельных материалов (марки МБК-Г-55, 65, 75, 85 и 100).

Рис. 3. Схема научно-обоснованного подхода к выбору вторичного полимерного сырья для получения БПВ с расширенным интервалом пластичности

Литература

Yua X., Burnhamb N.A., Granados-Focilc S., Taao M. Fuel. 2019. Vol.254. P.115509.

138. P. 1243.

Okhotnikova E.S., Ganeeva Yu.M., Frolov I.N. et al. Petroleum Science and Technology. 2018. Vol. 36(5). P. 356.

Fuentes-Audern C., Sandoval J.A., Jerez A. et al. Polymer Testing. 2008. Vol.27. P.1005.