

Введение. На сегодняшний день проблема утилизации и переработки полимерных бытовых отходов приобрела критический характер ввиду их массовости, высокой химической инертности и колоссальных сроках разложения в окружающей среде.

Значительным событием в химической технологии полимерных материалов явилось открытие К. Циглером в 1950-е гг. металлокомплексных катализаторов, что привело к удешевлению технологий производства этих материалов и, как следствие, к распространению полимеров полиолефинового ряда: полиэтилена и полипропилена. Вряд ли можно представить жизнь современного человека без этих полимерных материалов, которые прочно вошли в нашу жизнь.

С момента открытия металлокомплексных катализаторов на Земле было произведено свыше 8,3 млрд тонн пластика, из которых 6,3 млрд тонн к настоящему времени представлены мусором. При этом, существующие методы переработки полимерных материалов являются малоэффективными и не позволяют в полной мере использовать смесь полимеров в качестве сырья для получения полезных продуктов.

На данный момент запасы традиционных месторождений невозобновляемых природных углеводородных энергоносителей с лёгкой, малосернистой нефтью практически на исходе. Некоторые страны уже начали добывать нефть из битуминозных песков, что требует дополнительных энергозатратных стадий апгрейда.

С утяжелением нефти её добыча и переработка становятся более затратными, ресурсо- и энергоёмкими, что, безусловно, сказывается на цене готовых товарных продуктов: бензинов, дизельных топлив и т.д.

Целью работы является разработка технологии переработки техногенных полимерных отходов в нефтехимическое сырьё и альтернативное синтетическое моторное топливо.

Задачи исследования

1. Апробация некоторых существующих методов переработки индивидуальных компонентов полимерных отходов.
2. Экспериментальное определение оптимальных параметров процессов переработки полипропилена, полиэтилена, полистирола.
3. Разработка методики переработки многокомпонентной смеси вторичных полимеров. Проведение опытов деструкции многокомпонентной смеси полимерных материалов.

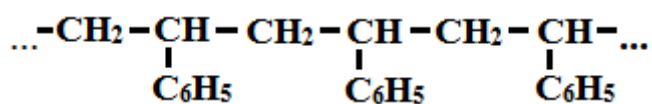
Таким образом, разработка технологии получения синтетических моторных топлив и нефтехимического сырья из таких альтернативных источников, как полимерные бытовые отходы является актуальной и целесообразной, как с точки зрения экологической обстановки в мире, так и с точки зрения иссякающих запасов нефти.

Магистерская работа состоит из двух основных глав.

Глава 1. Литературный обзор. В нее входят 2 основных параграфа: общие закономерности деструкции полимеров, химический состав и физико-химические свойства полимерного сырья.

Полистирол (поливинилбензол) получают радикальной полимеризацией стирола блочным или эмульсионным методом с перекисными инициаторами.

Фенильные группы в молекуле стирола находятся в положении 1,3:



, что подтверждается составом продуктов полученных в ходе проведения термической деструкции поливинилбензола.

Технический полистирол имеет молекулярную массу 70000 – 200000. Температура стеклования поливинилбензола 80°C, плотность 1050 – 1070 кг/м³. Растворим в ароматических углеводородах, стоек к действию спиртов, воды, кислот, щелочей. Имеет относительно низкую механическую

прочность и термическую стойкость: при нагревании в присутствии кислорода воздуха начинает разлагаться при температуре 150°C, в отсутствие кислорода – устойчив до 250°C.

Изотактический полистирол имеет регулярное строение, кристаллизуется, имеет температуру плавления 230°C, плотность 1100 кг/м³ и более высокие физико-химические показатели, чем обычный.

Ввиду своих диэлектрических свойств, полистирол, в основном, применяется как электроизоляционный материал, особенно на установках токов высокой частоты, в радиотехнике и телевидении, для изготовления пенопластов. Сополимеры стирола с бутадиеном применяются в промышленности синтетического каучука.

Полипропилен – полимерный материал производимый методом стереоспецифической полимеризации пропилена на металлокомплексных катализаторах при температуре 70°C и давлении 1–4 МПа. Таким образом, получается материал с высокой стереорегулярностью структуры цепей. Степень полимеризации пропилена достигает 98%.

Изотактический полимер является наиболее коммерчески важной формой. Температура плавления изотактического полимера 176 °C, плотность 900 – 910 кг/м³.

Полипропилен обладает электроизоляционными свойствами, он не растворим в органических растворителях при комнатной температуре, но растворим в хлорированных углеводородах при температуре выше 80 °C и в лёгком газойле при температуре выше 130 °C. Поддаётся окислению под действием окислительных агентов или воздуха при повышенных температурах.

Полиэтилен (ПЭ) - это термопласт, относящийся к семье полиолефинов, его доля в полимерных отходах является самой значительной. Свойства ПЭ в большой степени зависят от степени разветвленности цепи. В основном ПЭ выпускают в двух формах: в виде

полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Полиэтилен широко применяется благодаря своей низкой стоимости, хорошей перерабатываемости, высокой ударной прочности, отличной химической стойкости и прекрасным электроизоляционным свойствам. Наиболее распространенное применение как ПЭВП, так и ПЭНП находят в качестве упаковочной пленки, главным образом, для пищевых продуктов.

ПЭВП производится посредством инициированной радикальной полимеризации этилена. Реакция ведется под высоким давлением (1500-3000 атм) и при высокой температуре (80-300 °С), поскольку для получения продукта с высокой молекулярной массой требуется высокая концентрация мономера. Вследствие экстремальных условий полимеризации, результирующий полимер имеет высокую степень разветвленности за счет коротких и длинных боковых цепей, что ограничивает кристалличность примерно до 50 % и приводит к относительно широкой области плавления. ПЭВП более линеен и обладает более высокой степенью кристалличности, чем ПЭНП.

Температура плавления ПЭ относительно низкая, это обусловлено гибкими углерод-углеродными связями и дисперсионными неполярными межмолекулярными силами.

Степень разветвленности макромолекул полиэтилена влияет не только на свойства в твердом состоянии, но существенно изменяет поведение расплавов. Присутствие длинных цепей может вызвать подавление тенденции полимерных цепей к образованию зацеплений по сравнению с таковой в более линейных структурах, а это снижает вязкость расплава.

Разрыв связей в основной молекулярной цепи полимерных материалов может осуществляться химическим и физическим путём. При расщеплении исходных макромолекул сначала образуются макромолекулы, имеющие строение исходной цепи, но меньшую степень полимеризации. С увеличением степени деструкции образуются низкомолекулярные фрагменты

- олигомеры и мономеры. Особенно важными на практике являются химическая и термическая деструкция.

Термическая деструкция полимеров обычно представляет собой свободнорадикальный процесс. Разрыв связи происходит статистически или по слабым местам (вблизи разветвлений или структурных нерегулярностей, на концах цепи). Термодеструкция некоторых полимеров (полиэтилена, полипропилена, эфиров полиакриловой кислоты, полиакрилонитрила, полибутадиена) не приводит к образованию мономера, в этих случаях происходит чистая деструкция. Если основным продуктом деструкции является мономер (как в случае с полистиролом, поли- α -метилстиролом, полиизопреном, полиметилметакрилатом, полиформальдегидом), то протекает деполимеризация. Тип осколков, образующихся в процессе деструкции, в основном, зависит от строения и температуры разложения полимера. Например, при термодеструкции полиакрилатов мономер практически не образуется, но при деструкции полиметилметакрилата в тех же условиях, мономер является основным продуктом.

В некоторых случаях, нагревание инициирует реакции, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов при отсутствии заметной деструкции цепи (выделение хлористого водорода при нагревании поливинилхлорида, выделение уксусной кислоты при нагревании поливинилацетата).

При термической деструкции полимеров на воздухе (термоокислительная деструкция), реакции окисления преобладают над реакциями деструкции, поэтому часто невозможно определить механизм протекания данного процесса.

Деструкция может быть вызвана окислением, автоокислением или гидролизом. В определённых условиях, особенно при высоких температурах, полимеры подвержены автоокислению. В процессе окисления образуются нестабильные при высоких температурах гидроперекиси, которые разлагаются на свободные радикалы, таким образом, процесс становится

автокаталитическим, где вторичные продукты инициируют последующие реакции (реакции деструкции и сшивания цепей). Окислительную деструкцию может вызывать не только молекулярный кислород, но и другие окислители: йодная кислота, озон и др.

Гидролитическая деструкция важна при переработке полиэфиров, которые можно омылять, выделяя при этом исходные мономерные звенья. Устойчивость полимера к гидролизу зависит от строения макромолекул.

Глава 2 Экспериментальная часть. В неё входит два параграфа: термическая деструкция индивидуальных полимерных материалов, термическая деструкция смесей полимерных материалов.

Основное содержание работы. В ходе анализа литературы были рассмотрены различные методы переработки полимерных техногенных отходов с целью получения нефтехимического сырья. В изученных статьях и монографиях описаны термодинамические зависимости и механизмы реакций, протекающих при том или ином способе утилизации высокомолекулярных отходов. Освещены конструкции некоторых установок для термической переработки полимерных отходов. На основании полученных данных, был выбран способ переработки смесей полипропилена, полистирола и полиэтилена путём термической деструкции полимеров. Важными достоинствами данного метода являются: его относительная простота, высокая прецизионность, универсальность, отсутствие необходимости использования дополнительных материалов: растворителей, катализаторов.

Таким образом, в выбранном способе в качестве сырья используются отходы, что является выгодно с точки зрения экономических и экологических аспектов, при этом нет необходимости во вспомогательных материалах и реактивах, т.к. в качестве растворителя могут быть использованы жидкие продукты деструкции.

В работе были установлены оптимальные условия процесса термодеструкции, проведены экспериментальные исследования термолитиза полипропилена, полистирола, полиэтилена и их смесей.

Условия проведения процесса варьировались в зависимости от перерабатываемого сырья.

Схема лабораторной установки для осуществления термолитиза полимерного сырья представлена на рис. 2.

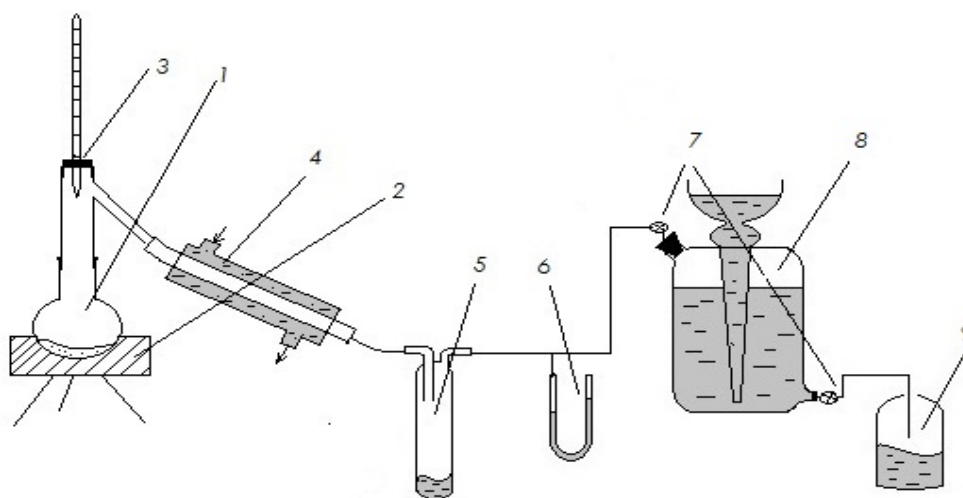


Рисунок 2. Схема установки термической деструкции полимерного сырья

1–колба с сырьем; 2–колбонагреватель; 3–термометр; 4–водяной холодильник; 5–ловушка-приемник; 6–манометр; 7–двухходовые краны; 8–газометр; 9–емкость для вытесненного газом раствора хлорида натрия.

Сырьё загружается в термостойкую колбу (1), также в данную колбу возможно введение катализатора. Колба помещается в колбонагреватель (2). В насадку, соединяющую обратный водяной холодильник (4) с колбой Вюрца, устанавливается термометр (3). Колба медленно нагревается так, чтобы в приемник (5) по каплям начал поступать дистиллят. Термометр (3),

установленный в насадке, показывает температуру паров. В приемнике (5) собирается жидкий продукт, а газ отбирается через краны (7) в газометр (8). Изменение давления в системе регистрируется по манометру (6). Вытесненный раствор хлорида натрия из газометра (8) отводится в емкость (9).

Таким образом, при выполнении данной работы было установлено:

1. В целом, так как полиэтилен и полипропилен относятся к одному классу полимерных материалов, то и деструкция в их расплавах протекает по одним механизмам.

2. Полистирол, являясь полимерным материалом, состоящим из сопряжённых систем, подвергается термодеструкции совсем по другим механизмам. В данном случае, ароматические системы, находящиеся в расплаве полимера, стремятся уравновесить дисбаланс энергетической плотности, в результате чего образуется большое количество разветвлённых углеводородов. Это может быть связано с тем, что в расплаве полистирола нет достаточного количества свободных радикалов для того, чтобы заполнить пробелы в электронной плотности, не разрывая ароматическое кольцо.

Таким образом, исходя из всего вышесказанного, можно предположить, что при совместной термодеструкции полистирола и полимеров полиолефинового ряда, сопряженные системы, содержащиеся в полистироле, смогут заполнять недостающую электронную плотность свободными радикалами. Исходя из этого, можно прогнозировать повышенное содержание ароматических углеводородов в дистиллятном продукте деструкции смеси полимеров. При этом вероятнее всего, снизится содержание парафиновых и изопарафиновых углеводородов.

Если же скорость перестройки ароматических молекул окажется выше скорости насыщения электронной плотности, то целевой продукт деструкции будет обогащен углеводородами изопарафинового и олефинового ряда.

Выводы

1. Разработан способ переработки техногенных полимерных отходов путём их термической деструкции в температурном интервале 300 – 350 °С.
2. В результате термодеструкции полиэтилен – полипропиленового сырья получен жидкий продукт в количестве 67,7 мас.%, с октановыми числами по исследовательскому методу – 90,8 пунктов, по моторному методу – 74,7 пунктов. А при термолизе полипропилен – полистирольного сырья получен дистиллятный продукт с выходом 66,0 мас.% с октановым числом по исследовательскому методу 103,9 пунктов, по моторному методу – 51,0 пунктов, что позволяет использовать полученные жидкие продукты в качестве альтернативного синтетического моторного топлива.
3. В результате деструкции многокомпонентной смеси полимерных материалов полипропилена, полистирола и полиэтилена, получен жидкий продукт ароматического основания в количестве 70,4 мас.%, с содержанием ароматических компонентов 58,3 мас.%, что позволяет рассматривать его в качестве ценного нефтехимического сырья.
4. По результатам работы опубликованы две статьи в журнале «Бутлеровские сообщения» и три статьи в сборниках научных трудов.