



II International Conference "MIP: Engineering-2020: Modernization, Innovations, Progress: Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering" (Красноярск, 16-18 апреля 2020 г.)

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Т.Н. Патрушева, Т.В. Логунова, Н.Н. Храпко, В.К. Ксенофонтова
Балтийский технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова,
Санкт-Петербург



Актуальность

утилизации пластиковых отходов

В настоящее время объемы производства пластмассовых изделий достигли огромных размеров – всего выпускается свыше 220 млн тонн ежегодно. Утилизация отходов пластмасс стала общемировой проблемой.

Пластиковые отходы не просто засоряют окружающую среду, но и загрязняют ее. Пластик разлагается сотни лет, внося в почву и водную среду множество вредных веществ. А при его сжигании даже в специальных дорогостоящих печах в атмосферу выбрасывается ещё большее количество вредных веществ.





Зеленые технологии

для утилизации пластиковых отходов

В XXI в. появились новая парадигма и новый вариант стратегии устойчивого развития – «зелёное» развитие.

Зеленая или устойчивая химическая технология основана на

- результатах научных исследований;
- инновационных решениях в сфере переработки и вторичного использования материалов, очистки сточных вод;
- энергосбережении;
- контроле над загрязнением окружающей среды (воздуха, воды);
- разработке возобновляемых источников энергии.

Основное внимание уделяется технологическим подходам для предотвращения загрязнения. Применение пиролитических технологий для утилизации пластиковых отходов можно отнести к зеленым технологиям.

Виды пластиковых отходов

Процесс утилизации пластмассовых отходов зависит от типа материала, который необходимо переработать. Насчитывается около 150 видов пластиков. 30% из их - это смеси различных полимеров.

- Для изготовления упаковки используют полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиамид (ПА) и др.
- Одноразовую посуду производят из ПЭ, ПП (Каплен 01030), ПС (ПСМ 151, ПСМ 115), АБС-пластиков.
- В связи с постоянной модернизацией свойств пластмасс по отношению к физикохимическим и биологическим факторам, непрерывно увеличивается количества видов полимеров. Разработка и дополнение полимерных материалов различными соединениями пагубно влияет на процесс переработки ТКО.



Пиролиз как перспективное направление переработки пластиковых отходов

Пиролиз – наиболее перспективное направление термической переработки пластиковых отходов, входящих в состав ТКО.

Перспектива является обоснованной, как с точки зрения экологической безопасности, так и получения полезных товарных продуктов.

Переработка ТКО становится прибыльным бизнесом в развитых странах. Там научились перерабатывать бытовой мусор, получая из него ценные вещества и тепло.

В России до настоящего времени новые технологии утилизации отходов практически не применяются, и бытовой мусор либо сжигается, либо захоранивается на полигонах ТКО.



Преимущества пиролитической утилизации пластмасс

Превращение пластмассовых отходов из состава твердых коммунальных отходов (ТКО) в топливо путем пиролиза длинноцепочечных углеводородных фрагментов в короткоцепочечные имеет ряд преимуществ:

1. Активизирует новый цикл потребления невозобновляемых источников энергии;
2. Обеспечивает значительный источник нефтехимии, что снижает расход невозобновляемых энергоресурсов;
3. Является эффективным инновационным альтернативным решением для ликвидации отходов, предотвращая загрязнение окружающей среды или продуктами их сжигания, или пополнения свалок, загрязняющих как атмосферу, так и водную среду.



Продукты термического разложения пластмасс

Продуктами термического разложения пластмасс являются:

- пиролизный газ (является топливом для работы установок);
- коксовый остаток (отход 4-5 класса опасности, входит в состав смесей, используемых в строительстве и рекультивации);
- синтетическая нефть (на ее основе возможно получение дизельного топлива и компонентов бензина).

Основными компонентами пиролизного газа являются водород, оксид углерода, метан, которые используются в качестве сырья для синтеза метанола, аммиака, оксоспиртов или других химических веществ, а также в качестве топлива.

Термическая деструкция полимеров

- При термической деструкции в первую очередь происходит разрушение наименее прочных связей полимерного субстрата. Далее происходит практически полный распад остальных связей при поддержании более высокой температуры. Также наблюдается уменьшение массы полимерного сырья в связи с реакциями деполимеризации, а также статического разрыва макромолекул и отщепления боковых групп.
- Кинетика реакции для различных пластиков следовала тренду ПВП > ПНП > ПП во всем температурном диапазоне. Это можно объяснить на основе прочности связи С-С и ориентации полимерной цепи в различных пластиках.

Низкотемпературный и высокотемпературный пиролиз

В зависимости от температуры распада неорганических соединений различают низкотемпературный и высокотемпературный пиролиз.

- В результате низкотемпературного пиролиза, проводящегося при температуре 450–900 °С, наблюдается минимизация получаемого пиролизного газа при максимальном выходе жидких продуктов и существенном количестве твердых остатков.
- При поддержании температуры пиролиза более 900 °С, что является высокотемпературным пиролизом, максимальным является выход газа в противовес минимальному выходу твердых остатков и жидкого продукта.

Зависимость скорости нагрева на выход продуктов пиролиза

Чем выше скорость нагрева реактора пиролитической установки, тем больше выход газообразных продуктов и ниже масса кокса. Зависимость представлена в таблице.

Выход продуктов пиролиза в зависимости от скорости нагрева сырья при различных температурах

Продукты	Медленный (500 °С)	Быстрый (500 °С)	Медленный (700 °С)	Быстрый (700 °С)
Газ (% масс.)	10	11	15	50
Жидкость (% масс.)	85	89	85	50
Твердый остаток (% масс.)	5	0	0	0

Также на процесс влияет размер частиц используемого сырья. Рост размеров используемых частиц сырья способствует увеличению количества твердого остатка, уменьшению доли пиролитического газа и жидких продуктов посредством снижения скорости нагрева сырья

Влияние других факторов на выход продуктов пиролиза

- Важную роль в протекании процесса играет газообразная среда в камере пиролиза. Она может быть инертной, при частичном доступе воздуха, атмосферой водорода, метана, углекислого газа, водяного пара. Если в среде присутствует кислород, то доля газообразных продуктов содержит CO и CO₂, еще одним продуктом пиролиза будут являться кислородсодержащие соединения, которые негативно влияют на качество выделяемых газообразных топлив и масел.
- Давление, поддерживаемое в реакторе пиролиза также имеет большое значение на получаемые продукты. Так, при использовании низкого давления, в большей степени образуются первичные продукты. Если же установка работает при высоком давлении, результатом процесса является выход преимущественно жидких продуктов.



Основные факторы, влияющие на распределение продуктов пиролиза полимерных отходов

ФАКТОР ВЛИЯНИЯ	ЭФФЕКТ
Химический состав полимеров	Первичные продукты пиролиза напрямую связаны с химической структурой полимеров, а также с механизмом их термодеструкции (термический или каталитический)
Температура пиролиза и скорость нагрева	Высокие температуры процесса и скорости нагрева способствуют разрыву связи и преимущественному образованию низкомолекулярных продуктов
Время пиролиза	Длительное время пребывания способствует вторичной конверсии первичных продуктов, увеличению выхода кокса, дегтя, а также температурно-устойчивых продуктов, таким образом постепенно скрадывается эффект исходной структуры полимера
Тип реактора	Определяет преимущественно качество теплопереноса (теплопередачи), смешивания, время удерживания жидких и газообразных фаз, образование первичных продуктов
Рабочее давление	Низкое давление снижает конденсацию действующих фрагментов, образующих кокс и высокомолекулярные продукты
Присутствие активных газов, таких, как кислород или водород	Образование тепла, разбавление продуктов. Влияние на равновесие, кинетику и механизм
Использование катализаторов	Влияет на кинетику и механизм и, следовательно, на распределение продуктов пиролиза
Включенные добавки	Обычно испаряются или разрушаются. Некоторые могут влиять на кинетику или механизм
Жидкая или газообразная фаза	Жидкая фаза пиролиза задерживает выход развивающихся продуктов, таким образом повышая внутреннее взаимодействие



Заключение

На основе изложенного выше следует, что пиролитическое разложение ТКО является развивающимся и требующим внимание методом за счет его эффективности и использования вторсырья. Сам процесс практически безотходный, а продукты термического разложения могут служить сырьем для последующего производства или переработки.

Работа выполнена в рамках программы «Исследования и разработки в приоритетных направлениях научно-технического сектора России на период 2014–2020 гг.»; Грантовое соглашение № 05.607.21.0307, Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0307.

The work was performed within the framework of the Program "Research and Development for the Priority Areas of the Russian Science-and-Technology Sector for the period of 2014–2020"; Grant Agreement No. 05.607.21.0307, the Project Unique Identifier RFMEFI60719X0307.