

УДК 661.183.2 66.081.3.

Термохимическая утилизация отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов с заданными свойствами

© 2013. И. С. Глушанкова, д.т.н., профессор,
А. А. Сурков, ст. преподаватель, Д. В. Асеева, магистрант,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
e-mail: irina_chem@mail.ru

В работе представлен технико-экологический анализ основных методов утилизации отходов потребления поликарбоната, а также результаты экспериментальных исследований по термохимической переработке отходов с получением сорбционных материалов с заданными свойствами. Выявлено влияние соотношения: активирующий агент (гидроксид калия) и карбонизат поликарбоната, температуры и времени активации на формирование пористой структуры полученных образцов сорбентов и их сорбционные свойства.

Проведённые исследования позволили разработать технические решения по получению углеродных сорбентов из отходов поликарбоната и способ управления отходами с получением сорбентов и жидкого топлива.

This paper presents a technical and environmental analysis of the main methods of waste consumption of polycarbonate, and the results of experimental studies on the thermochemical processing of waste to produce sorption materials with desired properties. The influence of the ratio of the activating agent (potassium hydroxide) and carbonize polycarbonate, temperature and time of activation on the formation of the porous structure of the samples sorbents and their sorption properties are found out. The research has contributed to developing the technical solutions of obtaining carbon sorbents from polycarbonate waste, as well as the method of waste management to produce sorbents and liquid fuel.

Ключевые слова: отходы поликарбоната, утилизация, пиролиз, активация, углеродные сорбенты, схема обращения с отходами

Keywords: polycarbonate waste, recycling, pyrolysis, activation, carbon sorbents, waste management scheme

Поликарбонат (ПК) обладает комплексом уникальных свойств: высокой ударной прочностью, оптической прозрачностью, диэлектрическими свойствами и в связи с этим находит широкое применение в различных областях хозяйственной деятельности. Поликарбонат потребляется в разных отраслях промышленности [1]. Наибольшая доля потребления ПК приходится на такие отрасли, как автомобилестроение, а также производство оптических и оконных стёкол (рис. 1).

Следует отметить, что темпы роста производства поликарбоната составляют 10% в год, что значительно выше, чем у большинства полимеров (рис. 2). Объёмы потребления данного полимера в России за 2011 г. выросли более чем на треть и достигли 92 тыс. т. Можно ожидать, что количество образующихся отходов поликарбоната с каждым годом будет неуклонно расти, что обуславливает необходимость разработки методов их утилизации.

В настоящее время в России полимерные отходы промышленного и бытового потребления, в том числе и отходы ПК, утилизируются совместно с твёрдыми бытовыми отходами

(ТБО) на полигонах захоронения ТБО. Известно, что большинство полимерных материалов практически не подвергаются биодеструкции, и на полигонах ТБО они медленно разлагаются в ходе процессов гидролиза, фотоллиза, химического разложения, что сопровождается длительными негативными воздействиями на объекты окружающей среды, при этом безвозвратно теряется ресурсный и энергетический потенциал отходов.



Рис. 1. Мировое потребление поликарбоната по отраслям промышленности

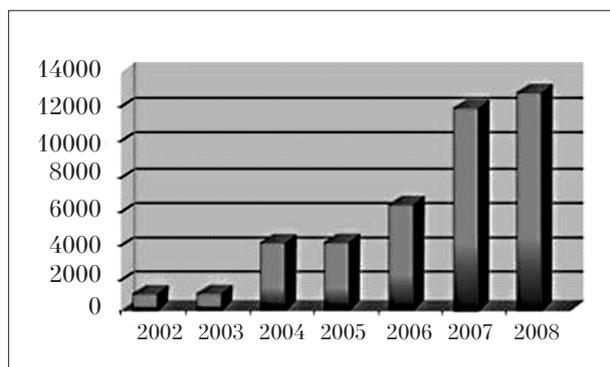


Рис. 2. Динамика производства поликарбоната

Постепенное внедрение в практику санитарной очистки городов селективного сбора отходов, использование на полигонах ТБО мусоросортировочных установок различного типа (ручная и оптическая сортировка), создание технологий утилизации транспортных средств и автополимеров позволяют выделить из общей массы отдельные потоки полимеров, в том числе ПК, и разработать технологии их переработки. Анализ научно-технической информации, опыт утилизации полимеров в европейских странах и России показал, что существует целый ряд способов их переработки с получением товарных продуктов, выбор которых определяется как физико-химическими свойствами полимеров, так и технологической, экономической и экологической эффективностью метода переработки.

К способам утилизации и переработки полимеров относятся:

- механический рециклинг и вторичная переработка полимерных отходов;
- сжигание в печах различной конструкции;
- низкотемпературный пиролиз полимеров.

Технико-экологический анализ основных методов утилизации отходов ПК позволил установить, что их переработку целесообразно осуществлять методом низкотемпературного пиролиза.

Высокая температура плавления ПК создаёт трудности при его обработке (температура плавления – 230 °С, термодеструкция протекает в интервале температур – 270–320 °С). Известно также, что ПК подвержен фотодеструкции и его вторичная переработка сопровождается значительным снижением механических и оптических свойств получаемых материалов [2].

Сжигание – один из наиболее распространённых методов утилизации полимер-

ных отходов, который позволяет максимально сократить их объёмы. Использование метода не требует больших затрат на подготовку отходов к переработке, позволяет утилизировать неотсортированные полимерные отходы и при условии полной утилизации тепла, например, для получения электроэнергии или пара, сжигание полимеров может быть технологически и экономически оправдано. Однако высокая токсичность продуктов сгорания ПК (полиароматических летучих соединений, цианистых соединений), сложность очистки отходящих газов создают технологические и экологические проблемы при реализации этого метода.

В отличие от метода сжигания низкотемпературный пиролиз отходов ПК позволяет использовать не только энергетический, но и ресурсный потенциал отходов. Одним из достоинств способа является возможность проведения процесса в автотермическом режиме, т. к. образующиеся пиролизные газы обладают высоким энергетическим потенциалом (до 35 МДж/кг) и могут быть использованы для поддержания температуры в печи пиролиза. Часть пиролизных газов способна конденсироваться с образованием жидкой фракции с температурой кипения 300–400 °С, которая может быть использована в качестве печного топлива или переработана с получением высококачественных моторных топлив [3]. При пиролизе полимеров образуется также карбонизат, подобный полукоксу, который может быть использован в качестве топлива, а также подвергнут дополнительной обработке для получения пористых углеродных сорбентов. В работе [4] были представлены результаты дериватографических исследований разложения монолитного поликарбоната в среде диоксида углерода, которые показали, что термическая деструкция ПК и карбонизация протекают в интервале температур 280–380 °С.

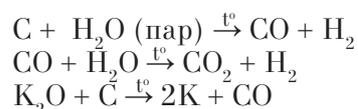
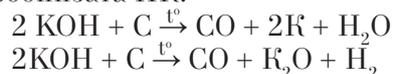
Известно, что основными стадиями производства углеродных сорбентов – активированных углей (АУ) являются пиролиз углеводородного сырья с получением карбонизата и его активация (со связующим или без) в среде окислителей (пар, диоксид углерода и др.). Для получения АУ используют ископаемые и древесные угли, отходы пищевой промышленности (скорлупа кокоса, фруктовые косточки и др.), а также и другие углеродсодержащие отходы. Ароматическая структура ПК и наличие кислородсодержащих групп позволяет предполагать возможности его переработки с получением углеродных сорбентов.

Инновационные подходы к разработке технологий, модернизация действующих производств в соответствии с принципами бережливого управления приводят к повышению требований к качеству очистки сточных вод, газовых выбросов. В связи с этим в технике защиты окружающей среды расширяется использование сорбционных методов, обеспечивающих достижение регламентируемых требований. Поэтому разработка дешёвых и эффективных углеродных сорбционных материалов, полученных при переработке отходов, является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование возможности термохимической утилизации отходов ПК с получением сорбционных углеродных материалов методом химической активации карбонизатов гидроксидом калия.

Для получения сорбентов использовали отходы сотового поликарбоната (ПК), измельчённые до частиц размером 5–6 мм, которые подвергали карбонизации при температуре 450 °С в течение 30 мин. Далее образцы карбонизата ПК смешивали с порошкообразным гидроксидом калия в определённых массовых соотношениях и активировали при температуре 800 °С. Полученные образцы сорбентов отмывали от соединений калия раствором кислоты и водой и высушивали при температуре 105 °С.

Оптимальные условия активации были определены на основе экспериментальных исследований и термодинамического анализа процессов. Было установлено, что при температуре 800 °С и выше возможно протекание следующих реакций, приводящих к окислению и формированию пористой структуры карбонизата ПК:



Основные характеристики пористой структуры полученных образцов углеродных сорбентов (удельная площадь поверхности), объёмы микро-, мезо- и макропор, предельный объём адсорбционного пространства) были определены на основании анализа изотерм адсорбции азота при температуре 77 К, полученных с использованием приборов фирмы «Карло Эрба» «Сорбтоматик – 1800» и «СОРБИ-MS», и рассчитаны на основе уравнения теории объёмного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича и методом Де-Бура-Липпенса [5]. Адсорбционную активность образцов сорбционных материалов определяли по величине адсорбции метиленового голубого (МГ) и йода (ГОСТ 6217, ГОСТ 4453). Для сравнения исследован промышленный АУ марки «Сорбер», получаемый из каменного угля методом карбонизации и активации паром, для которого были определены аналогичные структурные параметры.

При проведении экспериментов исследовалось влияние соотношения КОН: карбонизат ПК (ПК_к) и времени активации на формирование пористой структуры и сорбционных свойств образцов. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Как видно из представленных данных, увеличение массового соотношения гидроксида калия и карбонизата ПК приводит к росту сорбционной ёмкости АУ по МГ и йоду, что указывает на увеличение объёма микро- и мезопор при активации. Повышение времени активации карбонизатов сопровождается ростом степени обгара и увеличением доли крупных микропор, о чём свидетельствует повышение сорбционной активности образцов по МГ.

Таблица 1

Основные сорбционные характеристики углей, полученных из поликарбоната методом химической активации КОН

№	Массовое соотношение КОН: ПК _к	Время активации, мин	Степень обгара, % по массе	Активность по йоду, мг/г	Ёмкость по МГ, мг/г
I	1:0,5	60	50,0	217	75
II	1:0,75	60	50	670	125
III	1:1	60	60,0	896, 3	75
IV	1:1	80	75	714	206
V	1:2	60	71,5	1079	125
VI	1:4	60	72, 3	1178	144

Таблица 2

Структурные параметры образцов активированных углей

Образец АУ	$S_{\text{БЭГ}}$, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности мезопор, м ² /г	Выход АУ, % по массе
АУ-ПК-0,5-60*	163,2± 0,9	0,052±0,008	128,6±6,4	19,8±0,99
АУ-ПК-0,75-60	523,7± 6,4	0,164±0,008	238,7±17,4	17,1±0,855
АУ-ПК-1-60	436,4± 2,9	0,180±0,009	259,2±22,4	15,2±0,76
АУ-ПК-1-80	516,7± 5,2	0,170±0,0085	342,6±17,1	14,2±0,71
АУ-Сорбер	689,0± 1,3	0,22±0,01	425,9±32,2	–

Примечание: *АУ, полученные данным способом, были обозначены как АУ-ПК с указанием далее массового соотношения КОН и карбонизата и времени активации в мин.

Влияние времени активации и соотношения ПК : КОН на формирование пористой структуры образующихся сорбентов представлено в таблице 2. Анализ полученных данных показал, что по сорбционным характеристикам образцы углеродных сорбентов, полученные в оптимальных условиях (АУ-ПК-60, АУ-ПК-80), соответствуют промышленным АУ, применяемым в очистке сточных вод от органических токсичных соединений (таких, как фенолы, ПАВ, нефтепродукты), а также используемым в качестве молекулярных сит при селективной адсорбции и разделении газов.

Анализ результатов исследований позволил установить механизм процесса активации карбонизата ПК в присутствии гидроксида калия. Эффективность активации объясняется способностью атомов калия внедряться между слоями графитовых кристаллитов в формирующихся углях, расширяя пространство между соседними углеродными слоями, и приводя к увеличению удельной площади поверхности угля. «Вскрытые» углеродные слои в этом случае становятся доступными для дальнейшего газового активирования. Промывка полученного образца водой сопровождается удалением соединений калия из объема сорбента и формированием межслойных пор, по размеру соответствующих атомному радиусу калия.

Таким образом, активация карбонизатов отходов ПК в присутствии гидроксида калия позволяет синтезировать однородно-микропористые сорбенты с развитым объемом микропор. Сравнительный анализ способов активации карбонизатов ПК гидроксидом калия и углекислым газом [4] показал, что использование в качестве активирующего агента КОН позволяет снизить температуру активации процесса с 900 °С до 800 °С

и увеличить выход сорбционного материала в 1,5–2 раза.

Проведённые исследования, анализ систем обращения с ТБО [6] позволили разработать технологию утилизации отходов ПК с получением товарных продуктов и способ управления отходами потребления ПК, основанный на внедрении дуальной системы сбора ТБО и последующим выделением фракции ПК методом оптико-механической сортировки и её утилизации (рис. 3). В результате реализации данной схемы снижается количество отходов, направляемых на захоронение, при этом выделяют четыре утильные фракции ТБО: металлы, стекло, макулатура и полимеры. Из общей массы полимеров с помощью оптико-механической сортировки извлекаются отходы поликарбоната и направляются на утилизацию с получением углеродных сорбционных материалов и жидкого топлива.

Выводы

Технико-экологический анализ основных методов утилизации отходов ПК позволил установить, что их переработку целесообразно осуществлять методом низкотемпературного пиролиза с последующей активацией карбонизатов с получением углеродных сорбентов.

Установлены закономерности процесса активации карбонизатов ПК в присутствии гидроксида калия и определены оптимальные условия проведения процесса с получением микропористых углеродных сорбентов, применяемых в очистке сточных вод.

Разработана схема обращения с отходами потребления ПК, основанная на внедрении дуальной системы сбора ТБО, выделении фракции ПК методом оптико-механической сортировки и её утилизации с получением сорбционных материалов и жидкого топлива.

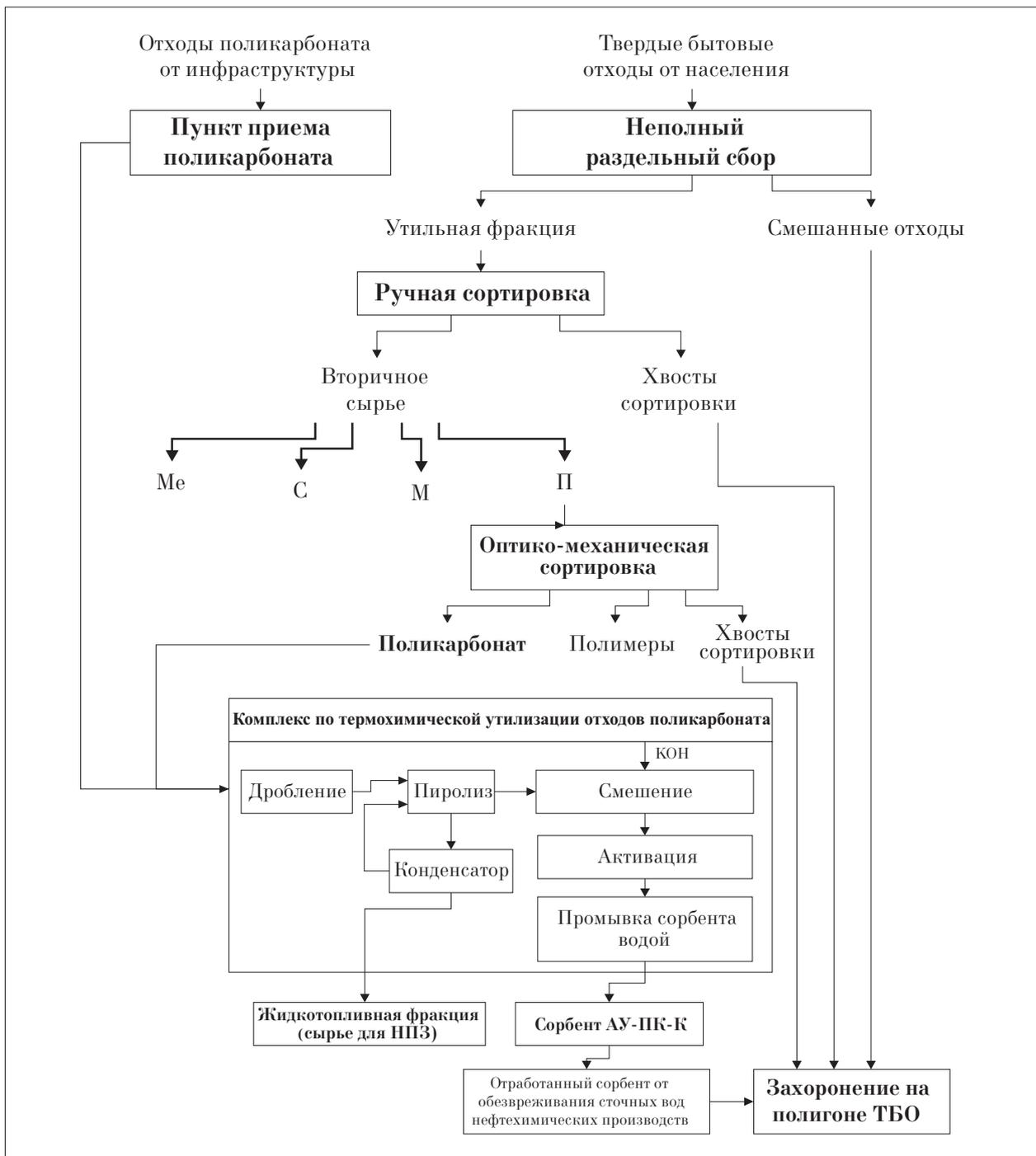


Рис. 3. Система управления отходами ПК (Me – металлы, С – стекло, М – макулатура, П – полимеры)

Литература

1. Проблемы рециклинга отходов из полимеров в РФ. URL: <http://telegraf.by/2011/12/problems-reciklinga-othodov-iz-polimerov/>.
2. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс. СПб.: Профессия, 2007. 400 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.

4. Глушанкова И.С., Сурков А.А., Махлес Р.М. Термическая переработка полимерных отходов с получением жидкого топлива и наносорбционных материалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. № 7. С. 55–60.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
6. Вайсман Я.И. Тенденции и перспективы управления твёрдыми бытовыми отходами на урбанизированных территориях // Вестник Пермского государственного университета «Урбанистика». № 1. 2011. С. 81–100.