ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2019, том 53, № 5, с. 363–368

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ПЛАСТИКОВ

© 2019 г. В. Н. Чулков[a], *, А. В. Блуденко[a], А. В. Пономарев[a]

[a]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, Россия*

**E-mail: Chulkov@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 11.01.2019 г.
После доработки 22.02.2019 г.
Принята к публикации 25.02.2019 г.

Сочетание сухой перегонки с облучением ускоренными электронами может служить продуктивным способом конверсии отработанных пластиков и их смесей с целлюлозными отходами в жидкие органические продукты. Показано, что при комбинированной перегонке, пластмассы преобразуются преимущественно в мягкий воск и органическую жидкость. В свою очередь, лигноцеллюлозная фракция смешанных отходов претерпевает конверсию в фураны (которые могут служить сырьем для последующего синтеза “зеленых” пластмасс) и, частично, в фенольные ингибиторы обратной полимеризации. Комбинированная перегонка характеризуется пониженным выходом непредельных и газообразных продуктов, а также реализуется при более низких температурах.

Ключевые слова: радиационно-термическое разложение, твердые муниципальные отходы, отработанные пластмассы, лигноцеллюлозы, сухая перегонка

DOI: 10.1134/S0023119319040053

ВВЕДЕНИЕ

Пластмассы широко используются практически во всех сферах современной жизни. Сегодня они опережают большинство других искусственных материалов по темпам роста производства и потребления. Однако по мере развития рынка синтетических полимеров усугубляется проблема утилизации пластиковых отходов, особенно отходов, представляющих собой неразъемные композиции пластиков с другими материалами. К тому же, пластмассы, в большинстве своем, устойчивы к биохимическому разложению и трудно поддаются механической сепарации [1, 2]. Человечество уже к 2016 г. произвело свыше 6.3 млрд тонн пластиковых отходов, из которых лишь 9% удалось использовать повторно (рециркулировать) [1]. В свою очередь, около 12% отходов было сожжено, а 79% накоплено на свалках или рассеяно в окружающей среде. При сохранении нынешних тенденций в производстве пластмасс и обращении с отходами, к 2050 г. на мусорных свалках или в природной среде может оказаться около 12 млрд тонн высокостойких пластиковых отходов [1]. Соответственно, поиск рациональных путей использования отработанных пластиков становится чрезвычайно актуальной научной задачей.

За редким исключением, первичные синтетические пластмассы имеют нефтяное происхождение. Более того, потенциальная химическая ценность пластиков ничуть не меньше, чем ископаемой нефти. Неуклонное сокращение природных запасов нефти при непрерывном росте объема пластмассовых отходов, побуждают, с одной стороны, к экономному расходованию пластиков и, с другой стороны, к приданию пластиковым отходам статуса важнейшего сырьевого ресурса, способного удовлетворять будущие потребности в органическом сырье.

Одним из рациональных способов обращения с пластиковыми отходами представляется их пиролитическая конверсия [3, 4], позволяющая целенаправленно получать ценные продукты, такие как, уголь, воски, жидкие органические соединения, горючие газы, легкие олефины и мономеры [5, 6]. Однако отработанные пластики являются довольно неудобным сырьем для пиролиза, поскольку обладают низкой теплопроводностью и, как следствие, для их пиролиза требуется много энергии [3–6]. К тому же, пиролиз чреват излишней глубокой фрагментацией сырья. Но пиролиз можно было бы усовершенствовать путем его совмещения с радиолизом [7]. Высокотемпературный радиолиз способен осуществлять деполимеризацию или частичную фрагментацию макромолекул [2, 8–10] и, соответственно, его можно приспособить для разложения отработанных пластмасс. Радиолиз и пиролиз зачастую дают отличающиеся продукты из-за различия механизмов деградации, причем радиационно-термическая деградация, как правило, реализуется при

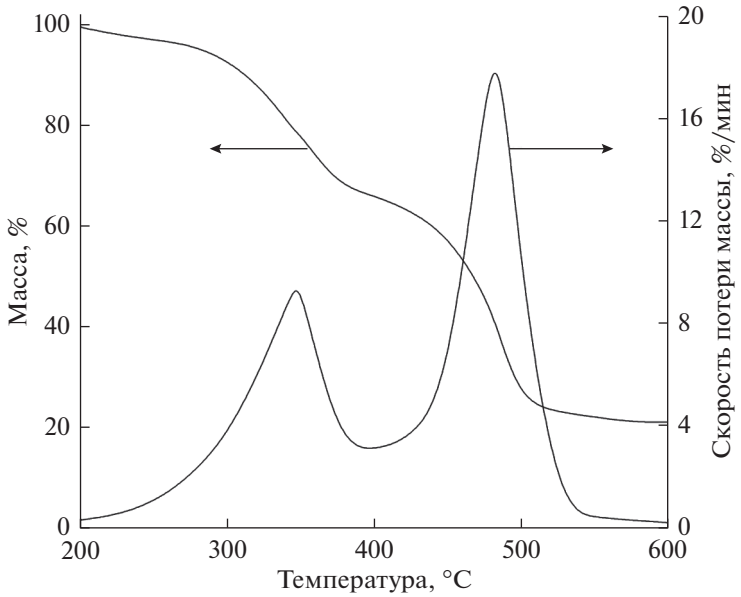

Рис. 1. Термогравиметрические кривые образца RDF.

существенно более низких температурах и давлениях [10].

В настоящей работе исследуется высокотемпературный радиолиз наиболее распространенных пластмасс, реализуемый по принципу “сухой перегонки”, т.е. когда продукты радиационно-термического разложения немедленно удаляются из реактора и не участвуют во вторичных реакциях. Также рассматривается радиационно-термическая конверсия горючей смеси пластмасс с лигноцеллюлозами, выделяемой из твердых муниципальных отходов. Такая смесь, далее RDF (refuse derived fuel [11]), имеет в среднем следующий массовый состав: 46% лигноцеллюлозы, 49% пластики (включая 26% полиэтилен) и 5% минеральные примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы облучали ускоренными электронами, генерируемыми линейными ускорителями УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ) и LINS-03-350 (энергия 3 МэВ), при средней мощности дозы 0.1–0.2 кГр/с. Облучение проводили в 100-мл цилиндрических кварцевых сосудах при атмосферном давлении в отсутствии воздуха. Сосуды заполняли на 50–60 об. % при средней насыпной плотности 0.15 г/мл. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Исследовали полистирол (**PS**), пенополистирол (**EPS**), полипропилен (**PP**), полиэтилентерефталат (**PET**) и поликарбонат (**PC**), извлеченные из отработанных бытовых упаковочных материалов. Полиэтилен низкой плотности (**LDPE**, ρ = 0.92 г/мл) был приобретен у компании КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ. В качестве сшитого полиэтилена (**XLPE**) использовали изоляцию проводов, отработавших на γ-установке в течение 30 лет (суммарная доза около 6 МГр). Образцы небеленой целлюлозы (**BP**), картона (**CB**) и гидролитического хвойного лигнина (**HL**) являлись товарной продукцией Сегежского и Питкярантского целлюлозно-бумажных предприятий. Образцы RDF (рис. 1) были предоставлены ООО “Авангард” (Московская область).

Лигноцеллюлозы, перед смешением с пластиком, сушили при температуре 107°C. Смеси полиэтилена с лигнином готовили следующим образом: расплавленный полиэтилен растворяли в *м*-ксилоле (от РЕАХИМ) и смешивали с порошком лигнина при 140–145°C до получения однородной консистенции. Ксилол после этого выпаривали. Аналогично готовили смеси других пластмасс с лигноцеллюлозами. Образцы RDF, измельченные до 1 и до 0.1 мм, использовали, соответственно, для радиолитических экспериментов и термогравиметрического анализа.

Сухая перегонка является широко известным методом термического разложения твердых органических материалов без доступа воздуха, приводящим к образованию газов и паров. Исследовали три режима сухой перегонки [9]: режим DD представлял собой обычную сухую перегонку исходных образцов; режим PRD представлял собой перегонку образцов, заранее облученных при комнатной температуре; режим EBD был комбинацией сухой перегонки с одновременным облучением. Парообразные продукты разложения непрерывно отгонялись из реактора, конденсировались и накапливались в мерном цилиндре. Суммарная мощ-

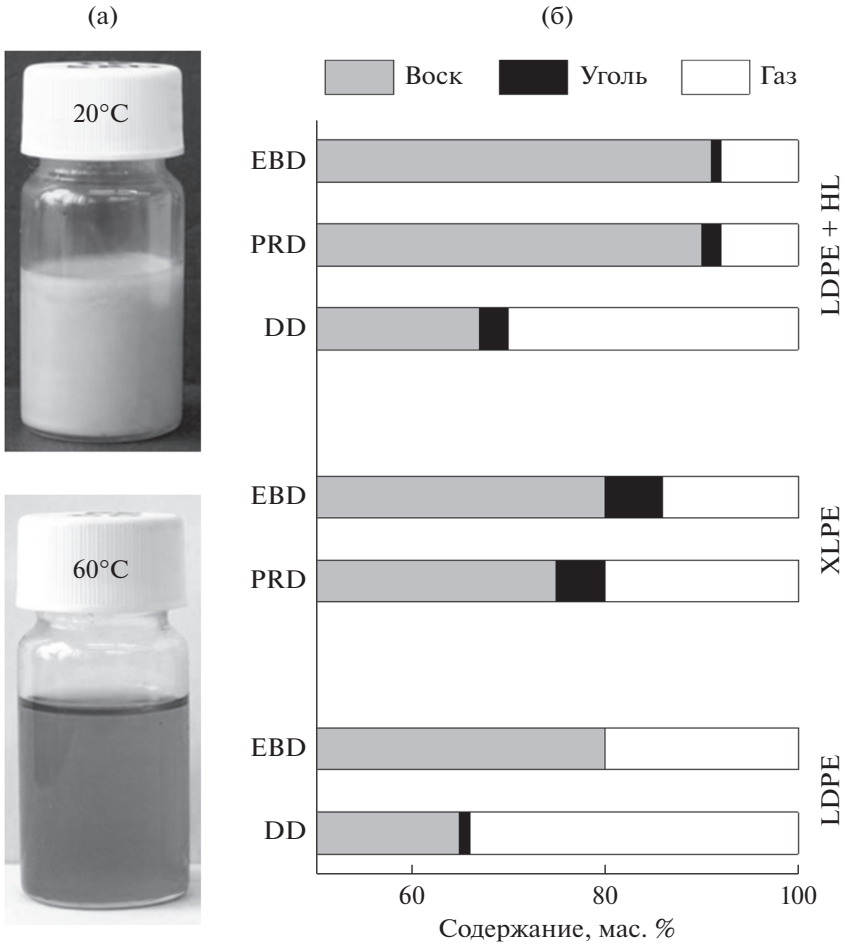

Рис. 2. Перегонка полиэтилена низкой плотности (LDPE), сшитого полиэтилена (XLPE) и смеси LDPE с лигнином (HL, 30 мас. %): (а) воск из LDPE, отгоняемый в режиме EBD; (б) влияние режима перегонки на фазовый состав продуктов.

ность электрического и радиационного нагрева в режиме EBD была такой же, как и мощность электронагрева в режимах DD и PRD (150 Вт).

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия образцов выполнялись на дериватографе STA Netzsch 449 F1 Jupiter. Показатель преломления и плотность отгоняемых продуктов определяли с помощью рефрактометра ИРФ-454ВМ и плотномера ВИП-2М соответственно. Для анализа продуктов конверсии использовали газожидкостную хроматографию и масс-спектрометрию (Agilent 5977EMSD/ 7820AGC; гелий в качестве газа-носителя; стеклянная капиллярная колонка длинной 60 м (19091S-916) и диаметром 0.25 мкм; библиотека масс-спектров NIST).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сухая перегонка (режим DD) LDPE приводит к образованию алканов и алкенов, которые при комнатной температуре представляют собой газ (≈35%) и мягкий воск (≈65%) с температурой конца плавления около 56°C. Весовое отношение воск/газ составляет около 1.9. В свою очередь, сухая перегонка радиационно-сшитого полиэтилена XLPE дает около 4 мас. % обугленного остатка, 21 мас. % газа и 75 мас. % воска, конечная температура плавления которого достигает 68°C. В случае XLPE отношение воск/газ ≈3.6. Учитывая радиационную сшивку XLPE, его сухая перегонка может одновременно рассматриваться как пострадиационная перегонка (режим PRD).

С практической точки зрения, высокий выход газообразных продуктов зачастую является нежелательным, поскольку газ, богатый алкенами, довольно трудно транспортировать, хранить и разделять. Соответственно, целесообразен поиск условий перегонки, дающих максимальное соотношение воск/газ. Рис. 2 показывает, что для LDPE и XLPE относительное снижение выхода газа достигается именно при использовании облучения, т.е. в режимах PRD и EBD. Более того, перегонка LDPE в режиме EBD реализуется

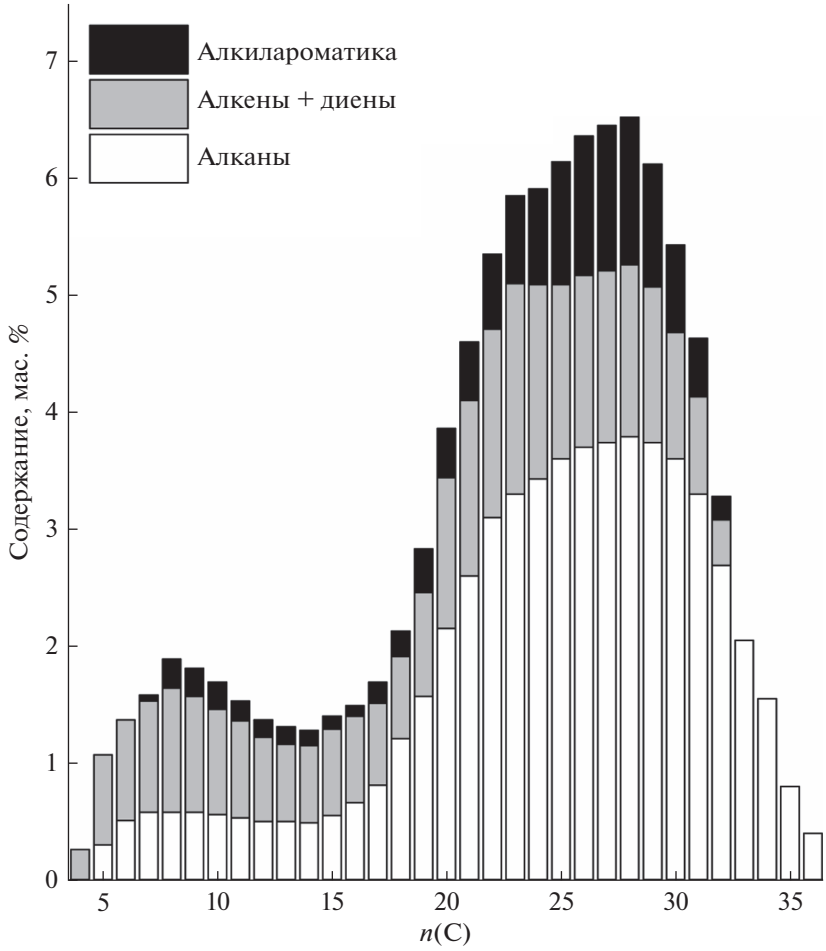

Рис. 3. Компоненты воска, полученного в режиме EBD из смеси LDPE и HL (3 : 1): *n*(C) – число атомов углерода в молекуле.

при температурах 370–430°C, что почти на 100°C ниже, чем в режимах DD и PRD. По сравнению с режимом DD, воск, получаемый в режиме EBD, имеет более низкую плотность, содержит жидкий слой на поверхности, однако имеет более высокую температуру конца плавления 65°C. В EBD режиме воск содержит меньшую фракцию алкенов, а конгруэнтные алкены, как правило, плавятся легче, чем алканы, но имеют более высокую плотность.

Еще более низкий выход газообразных продуктов разложения полиэтилена наблюдается при высокотемпературном облучении смесей LDPE с гидролизным лигнином (рис. 2). В режиме DD лигнин мало влияет на фракционный состав продуктов деструкции LDPE. Отношение воск/газ составляет около 2. В свою очередь, перегонка смесей LDPE/HL в режимах PRD и EBD превращает полиэтилен преимущественно в воск, а выход газа снижается до 9–10 мас. % (соотношение воск/газ ≈9). При этом полученный воск, наряду с алканами, алкенами и диенами, содержит алкилароматические компоненты (рис. 3). Их доля достигает ~13 мас. %, где около 3.4 мас. % приходятся на ароматические звенья (из лигнина), а остальные 9.6 мас. % соответствуют алкильным заместителям. Наличие алкилароматических продуктов в воске, наряду со снижением выхода газообразных алкенов, очевидно, указывает на соучастие лигнина в радиолитическом разложении полиолефина [7, 12]. Как правило, лигнин присутствует в твердых муниципальных отходах и, соответственно, в извлекаемом из них RDF. Поэтому можно ожидать, что перегонка полиэтилена в составе RDF может быть, по крайней мере, не менее продуктивной, чем перегонка индивидуального полиэтилена. К тому же лигнин и фенольные продукты его деструкции способны ингибировать процессы обратной полимеризации [13, 14].

Однако основную массу лигноцеллюлоз в RDF составляет целлюлоза. В ходе пиролиза целлюлозная фракция соучаствует, прежде всего, в образовании окислов углерода, воды и угольного остатка, практически не давая жидких органических соединений. Перегонка RDF в режиме EBD

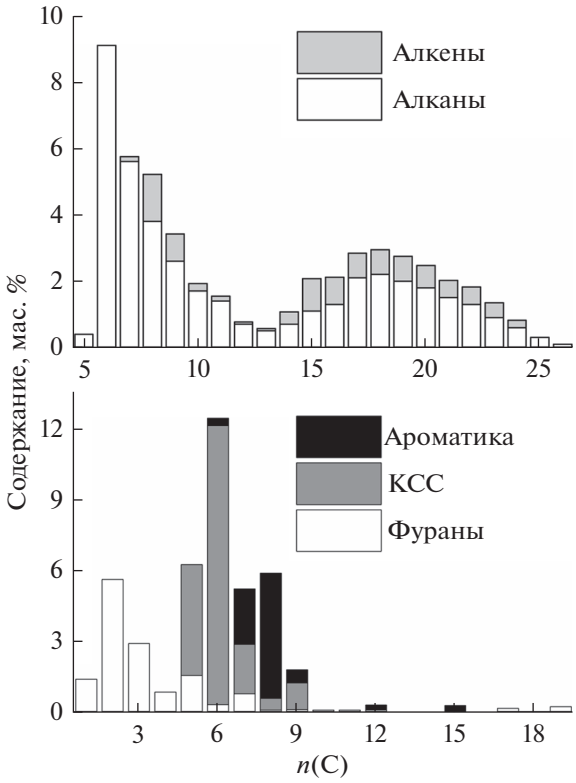

Рис. 4. Продукты перегонки RDF в режиме EBD: n(C) – число атомов углерода в молекуле; КСС – кислородсодержащие соединения.

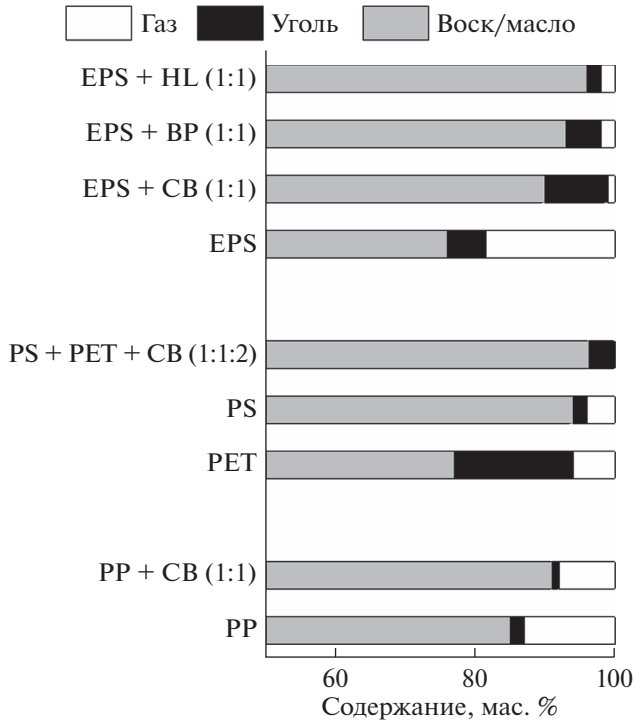

Рис. 5. Фазовый состав продуктов разложения пластмасс и их сплавов с лигно-целлюлозами в режиме EBD.

(рис. 4) приводит к образованию 6 мас. % воды, 10 мас. % угольного остатка и 14 мас. % газа. Соответственно, ≈70% веса RDF преобразуется в органический конденсат – мягкий воск и жидкость. Доминирующую фракцию органического конденсата составляют алканы, 41.7 мас. %, из которых 25.3 мас. % соответствует алканам бензинового ряда (C_5–C_{12}), а 16.4 мас. % относится к более тяжелым алканам. Среди алканов наиболее заметны гексаны (в основном метилпентан, метилциклопентан и циклогексан), в то время как среди алкенов преобладают октены (в основном, октен-1 и 5-метилгептен-1).

Около 20 мас. % органического конденсата, отгоняемого из RDF в режиме EBD, представлено производными фуранов. Эти соединения происходят из целлюлозной фракции RDF, а ее доминирующими компонентами выступают фурфурол, 5-метилфурфурол, 2(5H)-фуранон и 5-гидроксиметилфурфурол. Высокий выход фуранов выгодно отличает радиационно-термическое разложение целлюлозы от ее пиролиза [9, 12]. В отличие от режима DD, перегонка RDF в режиме EBD эффективно производит органический конденсат не только из пластмасс, но и из целлюлозной фракции. Причем фураны сами по себе представляют большую ценность, поскольку они могут служить сырьем для последующего синтеза “зеленых” пластиков, таких как полиуретаны, полиэтиленфураноаты и др. [15].

Целлюлозная фракция служит также предшественником различных кислородсодержащих соединений: кислот (в основном муравьиной и уксусной кислоты), альдегидов и кетонов (ацетон, 1-гидрокси-2-пропанон, гидроксиацетальдегид, 1-гидрокси-2-бутанон, 1,2-циклопентадион и т.д.), простых эфиров (типа ди-н-пропиловый, 3-метоксигексен-1 и т.п.), сложных эфиров (этенилацетат, 1,2-этандиолацетат и т.д.), а также малых количеств алифатических спиртов. В образовании кислородсодержащих соединений также принимают участие алкены. Например, они служат предшественниками 3-метоксигексена-1, гептадеценаля, додеканола-1 и т.д. Около 9 мас. % органического конденсата, отгоняемого из RDF в режиме EBD, составляют ароматические соединения, главным образом, стирол, бензойная кислота, этилбензол, толуол и метоксифенолы. Они образуются из полиароматических пластмасс и лигнина.

Присутствие лигноцеллюлоз в перегоняемой смеси может позитивно влиять не только на полиэтилен, но и на другие пластмассы (рис. 5). Перегонка индивидуальных PP, EPS, PS и смеси PS/PET в режиме EBD приводит к преимущественному образованию жидких органических

продуктов. Продукт из PP несколько тяжелее, чем в режиме DD, но обладает более светлой окраской и более слабым запахом. В случае PP, EPS и PS выход обугленного остатка относительно мал (≤ 5.5 мас. %), тогда как перегонка PET дает около 17 мас. % обугленного остатка. В смесях с лигноцеллюлозами, такими как BP, CB и HL, выход органического конденсата из PP, EPS, PS, PC и PS/PET увеличивается. Это явление свидетельствует о том, что смешивание компонентов, характерных для RDF, не ухудшает перегонку в режиме EBD, а, наоборот, может способствовать более высокому выходу органического конденсата. Следует отметить, что перегонка PC в режиме EBD в присутствии лигнина дает полностью жидкий продукт, тогда как в режиме DD около половины продукта имеют воскоподобную консистенцию.

Из-за присутствия непредельных соединений конденсаты, получаемые пиролитическим или радиационно-термическим способами, обладают невысокой стабильностью. В процессе хранения, транспортировки и сепарации они могут претерпевать частичную обратную полимеризацию/поликонденсацию. Однако конденсат можно сделать более стабильным, добавляя в него деготь, получаемый методом радиационно-термической перегонки лигнина [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деполимеризация и частичная фрагментация пластмасс могут быть осуществлены путем сухой перегонки, сочетающейся с облучением ускоренными электронами, причем такая комбинация дает более высокий выход жидких и воскоподобных продуктов из PE, PP, ERS, PS, PET при более низких температурах. Дополнительное снижение выхода обратной полимеризации и выхода образования газообразных продуктов из пластмасс в режимах PRD и EBD достигается в присутствии лигноцеллюлоз. Режим EBD дает возможность преобразовывать около 2/3 RDF в органический конденсат, состоящий из воска и жидкости. Основными компонентами конденсата из RDF являются алканы (C_5–C_{12}), алкены и производные фурана. В отличие от пиролиза, важным достоинством электронно-лучевой перегонки (режим EBD) является высокая степень конверсии целлюлозной фракции RDF в фураны, которые, в свою очередь, могут служить исходным сырьем для последующего синтеза “зеленых” пластиков.

Работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А16-116121410087-6 с помощью оборудования Центра коллективного пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L.* // Sci. Adv. 2017. V. 3. e1700782.
2. *Burillo G., Clough R., Czvikovszky T., Guven O., Moel A.L., Liu W., Singh A., Yang J., Zaharescu T.* // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 64. P. 41.
3. *Buah W.K., Cunliffe A.M., Williams P.T.* // Process Saf. Environ. Prot. 2007. V. 85. P. 450.
4. *Kunwar B., Cheng H.N., Chandrashekaran S.R., Sharma B.K.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 54. P. 421.
5. *Katami T., Yasuhara A., Okuda T., Shibamoto T.* // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 1320.
6. *Lopez G., Artetxe M., Amutio M., Bilbao J., Olazar M.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 73. P. 346.
7. *Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V.* In: 13th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers. Book of Abstracts. MSU. 2018. P. 116.
8. *Метревели А.К., Пономарев А.В.* // Химия Высоких Энергий. 2016. Т. 50. № 2. С. 103.
9. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Molecules. 2014. V. 19. P. 16877.
10. *Woods R.J., Pikaev A.K.* Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing, Wiley-Interscience. New York, 1994.
11. *Efika E.C., Onwudili J.A., Williams P.T.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 14.
12. *Метревели П.К., Метревели А.К., Пономарев А.В., Павлов Ю.С.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 399.
13. *Шалыминова Д.П., Черезова Е.Н., Пономарев А.В., Тананаев И.Г.* // Химия Высоких Энергий. 2008. Т. 42. № 5. С. 388.
14. *Gorbarev I.N., Kasterin A.I., Metreveli P.K., Ponomarev A.V.* // Journal of Wood Science. 2018. V. 64. P. 675.
15. *Gandini A., Lacerda T.M.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 1.