

УДК 66.011

Аспирант П.Ю. Саликов, профессор Ю.Н. Шаповалов,
профессор Ю.Ф. Шутилин

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра машин и аппаратов химических производств. тел. (473) 249-91-13

E-mail: kafedra-mahp@mail.ru

Graduate P.Iu. Salikov, professor Iu.N. Shapovalov,
professor Iu.F. Shutilin

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemical machines and apparatus. phone (473) 249-91-13

E-mail: kafedra-mahp@mail.ru

Роль энергии внутримолекулярных связей в процессах пиролиза ПЭТФ

The role of intramolecular ties energy in the pyrolysis process of PET

Реферат. Утилизации полимерных отходов уделяют особое внимание. Основным видом использованных изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) является тара из-под различного вида напитков. Рассмотрена переработка отходов ПЭТФ (бутылки, флаконы, упаковочная тара) методом пиролиза. Большинство предлагаемых методов непригодны для утилизации (переработки) отходов потребления по их загрязненности. Цель работы - разработка технологических основ и оптимальных режимов утилизации отходов ПЭТФ с получением полезных вторичных продуктов с учетом энергии химических внутримолекулярных связей. Применены научные основы переработки отходов ПЭТФ в полезные виды вторичной продукции, в частности установлен зависимости распада внутримолекулярных связей от температуры пиролиза методом математической обработки – дифференцирования полиномиальных уравнений изменения степени пиролиза, зависящих от температуры. Установлены оптимальные режимы переработки. Разработаны структурная схема установки для переработки загрязнённых отходов ПЭТФ пиролиза, методы управления переработкой в соответствии с заданным составом вторичной продукции. Рассмотрена возможность регулирования количества и видов топливных компонентов вторичной продукции за счет изменений параметров ведения процесса пиролиза. Определена эффективная температура пиролиза отходов ПЭТФ с учетом особенностей энергии внутримолекулярных связей.

Summary. Recycling plastic waste to focus on. The main type of used products made of polyethylene terephthalate (PET) is a container from the various types of beverages. There was considered a possibility of waste of PET (bottles, bottles, packaging containers) by pyrolysis. Most of the proposed methods are not suitable for recycling (recycling) of waste consumption contamination. Purpose - to develop technological foundations and optimum modes waste PET to obtain useful secondary products, taking into account the energy of chemical intramolecular bonds. Applied scientific basis of recycling PET into useful forms of secondary products, in particular the establishment of the collapse of the intramolecular bonds, depending on the temperature of the pyrolysis method of mathematical processing - differentiation of polynomial equations change in the degree of pyrolysis temperature-dependent. The optimum modes of processing. The block diagram of apparatus for processing contaminated waste PET pyrolysis methods of control processing in accordance with the specified composition of secondary products. The possibility of controlling the amount and types of fuel components of secondary products due to measurable parameters of the pyrolysis process. The effective temperature pyrolysis of waste PET with the CCA-tures energy intramolecular bonds.

Ключевые слова: пиролиз, переработка, энергия связей, дифференцирование, ПЭТФ, полимеры

Keywords: pyrolysis processing, energy ties, differentiation, PET, polymers.

Утилизации полимерных отходов уделяют особое внимание, в том числе переработке такого экологически сложного вещества как полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Основным видом использованных изделий из ПЭТФ является тара из-под различного вида напитков. Ежегодно образуется в России свыше 750 тыс. т. отходов таких изделий, которые не утилизируются, загрязняют окружающую среду, создают угрозу экологической безопасности природы [1].

Теоретически возможны технологии переработки этих отходов, однако на практике ни одна из них не реализуется не только должным образом, но и в минимальных масштабах [2]. Большинство предлагаемых методов непригодны для утилизации (переработки) отходов потребления по их загрязненности.

© Саликов П.Ю., Шаповалов Ю.Н., Шутилин Ю.Ф., 2014

Выделяется несколько основных направлений переработки полиэтилентерефталата, которые можно разделить на три основные группы: механические, химические и термические [4, 5].

При разработке теории и практики пиролиза полимеров почти не учитывается роль энергии химических внутримолекулярных связей в выборе наиболее эффективных условий получения преимущественно жидких и/или газообразных фракций [6].

В предлагаемой работе приведены некоторые сведения о возможных вариантах их переработки и аппаратурно-технологического оформления.

Эксперименты проводили на специально изготовленной лабораторной установке, согласно схеме (рисунок 1) [3].

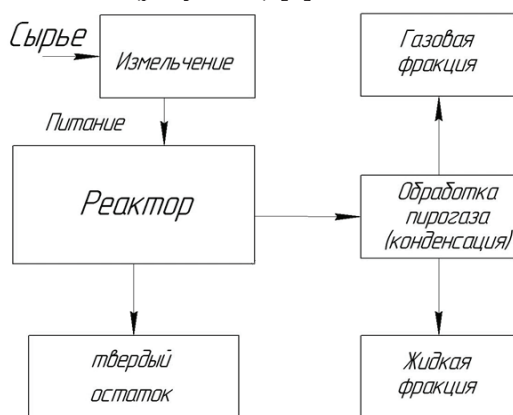


Рисунок 1. Блочная схема пиролизной установки.

Испытания проводили, применяя измельченные до $15 \times 15 \pm 5$ мм отходы ПЭТФ в течение 120-20 минут при давлении 0,1 МПа, вплоть до завершения пиролиза при данной температуре.

Полученные вещества после конденсации взвешивались и по разности их масс: исходной – твердой – газообразной – жидкой, каждой части определяли количество продукта пиролиза.

Эксперимент показал (рисунок 2), что естественное увеличение выхода газообразной фракции за счет пиролиза жидких продуктов при повышении температуры наблюдается в основном до 550 °С. При этом доля твердых отходов слабо (в пределах ошибки опыта) увеличивается.

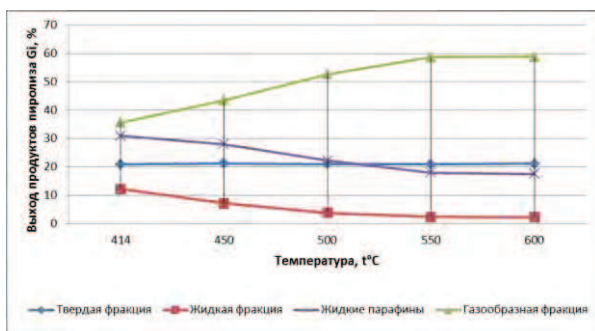


Рисунок 2. Зависимости выхода продуктов пиролиза G_i , % от температуры t , °C

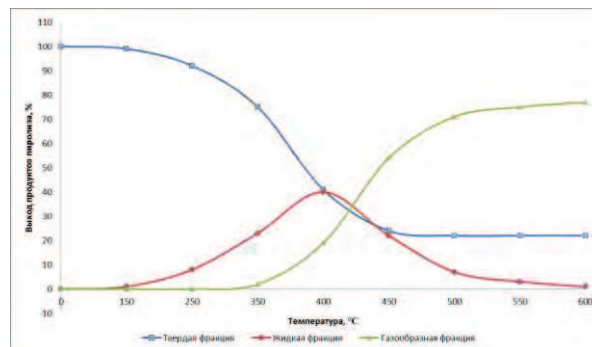


Рисунок 3. Содержание продуктов пиролиза при различных температурах

Исследовали изменение доли продуктов пиролиза при прогреве отходов при фиксированной температуре до окончания выделения газовой фракции. В соответствии с результатами, представленными на рисунке 3, наблюдается закономерное увеличение доли газовых продуктов, при уменьшении твердых остатков. Однако экстремальное (max при 400 °С) образование жидкостных фракций пиролиза вероятнее всего связано в данном случае с оптимизацией длины макромолекул и далее остатков (фрагментов) их пиролиза при 400 °С. Причем это изменение в характере деструкции (и пиролиза) наиболее заметно при температуре максимума выхода жидких продуктов – 400°С.

Для более четкого установления зависимости распада внутримолекулярных связей от температуры пиролиза была проведена математическая обработка – дифференцирование полиномиальных уравнений изменения степени пиролиза в зависимости от температуры. Исходные уравнения имели вид:

$$y = 0,0165x^6 - 0,5617x^5 + 7,3387x^4 - 45,41x^3 + 133,6x^2 - 178,56x + 183,7 - \text{для твердой фракции};$$

$$y = -0,0158x^6 + 0,4854x^5 - 5,5394x^4 + 28,834x^3 - 68,45x^2 + 72,033x - 27,067 - \text{для жидкой фракции};$$

$$y = 0,0556x^5 - 1,5348x^4 + 14,917x^3 - 59,899x^2 + 98,836x - 52,733 - \text{для газообразной фракции}.$$

Дифференцирование показало хорошее совпадение экспериментальных (~400 °С) и расчетных (max при 400 °С) данных пиролиза, но уже на других примерах – продуктах пиролиза твердых и газообразных фракций.

Это подтверждает возможность учета чисто химических факторов – сильных и слабых связей в макромолекулах и их фрагментах пиролиза, о чем и свидетельствуют данные на рисунке 4. Вероятнее всего до температуры около 400°С распадаются слабые внутримолекулярные связи, а при более высокой температуре в пиролизе участвуют и более сильные связи цепей ПЭТФ.

Исходя из этого, считаем, что 400°C является наиболее эффективной температурой пиролиза ПЭТФ при $P \sim 0,1$ МПа.

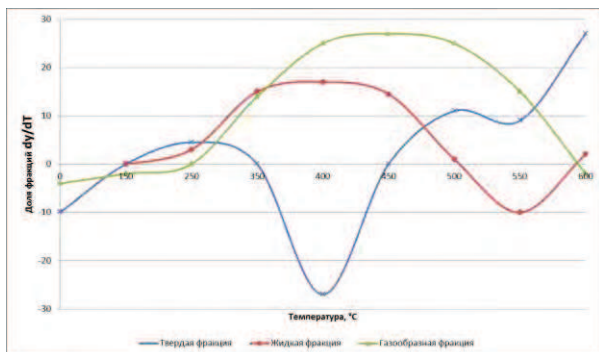


Рисунок 4. Дифференцированные уравнения (доля фракций dy/dT)

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Саликов П.Ю., Андреев В.А. Утилизация загрязненных отходов олефиновых термопластов и полиэтилентерефталата в установках собственного энергообеспечения // Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Воронеж, ВГТА, 2009. С.159-161.
- 2 Шаповалов Ю.Н., Складнев Е.В., Саликов П.Ю., Андреев В.А. и др. Новые технологии переработки различных видов отходов // Твердые бытовые отходы. 2011. № 1. С. 20-27.
- 3 Пат. 2459843 РФ, МПК7 C08J 11/04, B29B 17/00, F23G 5/027. Способ переработки отходов термопластов и установка для его реализации / Шаповалов Ю.Н., Ульянов А.Н., Андреев В.А., Саликов П.Ю. и др. №2010151482/02; Заявл. 15.12.2010; Оpubл. 27.08.2012, Бюл. №24. 11 с.
- 4 Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. 1967. 328 с.
- 5 Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
- 6 Шутилин Ю.Ф. Физико-химия полимеров. Воронеж: ВГУИТ, 2012. 839 с.

Таким образом, предложено технологическое и аппаратное исполнение пиролиза ПЭТФ, доказана возможность пиролиза ПЭТФ даже при обычном давлении, и была установлена наиболее эффективная температура ведения процесса. Определена эффективная температура пиролиза отходов ПЭТФ с учетом особенностей энергии внутримолекулярных связей.

REFERENCES

- 1 Salikov P.Iu., Andreev V.A. Disposal of contaminated waste thermoplastic olefin and polyethylene plants in their own power supply. Vserossiiskaia nauchnaia konferentsiia studentov, aspirantov i molodykh uchenykh [Scientific Conference of Students and Young Scientists]. Voronezh, VGTA, 2009. pp.159-161. (In Russ.).
- 2 Shapovalov Iu.N., Skliadnev E.V., Salikov P.Iu., Andreev V.A. et al. New technology for processing different types of waste. *Tverdye bytovye otkhody*. [Solid waste], 2011, no. 1, pp. 20-27. (In Russ.).
- 3 Shapovalov Iu.N., Ul'ianov A.N., Andreev V.A., Salikov P.Iu. et al. Sposob pererabotki otkhodov termoplastov i ustanovka dlia ego realizatsii [Method for processing of thermoplastics and installation for its realization]. Patent RF, no. 2459843, 2012. (In Russ.).
- 4 Madorskii S. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov [Thermal decomposition of organic polymers]. 1967. 328 p. (In Russ.).
- 5 Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E. et al. Piroliz uglevodorodnogo syr'ia [Pyrolysis of hydrocarbons]. Moscow, Khimiia, 1987. 240 p. (In Russ.).
- 6 Shutilin Iu.F. Fiziko-khimiia polimerov [Physical chemistry of polymers]. Voronezh, VGUIT, 2012, 839 p. (In Russ.).