

**ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ
СУМІСНО З ВУГІЛЛЯМ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ
СИНТЕТИЧНИХ РІДКИХ ПАЛИВ**

© 2011 Романюк О.І., к.х.н.,
Макітра Р.Г., д.х.н.,
Мідяна Г.Г., к.х.н.
(ВФХГК ІнФОВНАУ),
Брик Д.В., к.т.н. (ІТТК НАНУ)

Розглянуто роботи щодо одержання синтетичних рідких палив із відходів полімерів та вугілля в процесах піролізу та гідрування. Одним із можливих шляхів використання відходів пластмас є їх сумісний піроліз з вугіллям, що проходить з високою конверсією завдяки ефекту взаємного синергізму.

A number of works as to obtaining the liquid synthetic fuels from the polymer waste substances were considered. Among possible variants of the plastics waste substances using is their combined pyrolysis with coal, which proceeds with a high conversion due to the effect of mutual synergism.

Ключові слова: полімерні відходи, некондиційне вугілля, піроліз, рідке паливо, забруднення довкілля.

Однією з актуальних проблем сучасної цивілізації є забруднення природного середовища штучно синтезованими продуктами, які внаслідок своєї природи не розкладаються або розкладаються надто повільно під дією кисню повітря, сонячної радіації, мікроорганізмів та ін. Наведемо лише два приклади.

В 50-х роках ХХ сторіччя гостро стояла проблема з забрудненням річок синтетичними детергентами, в першу чергу на основі додецилбензолсульфонату. Ці речовини не розклалися мікробами внаслідок розгалуженої структури алкільного ланцюгу C₁₂, синтезованого шляхом полімеризації пропілену. При заміні розгалуженого олефіну прямолінійним, одержаним шляхом крегінгу, проблему було усунуто.

Друга подібна проблема – забруднення середовища стійкими до розкладу полімерними плівками, в першу чергу – поліетиленовими. Як повідомляє преса, уряд Китаю обмежив чи навіть заборонив вживання такої тари.

Здавалось би, оптимальним варіантом боротьби з забрудненнями полімерними матеріалами буде їх термічна деполімеризація до вихідних мономерів. Проте в дійсності термічний розклад більшості технічних полімерів проходить складним шляхом – з утворенням газів, смолистих продуктів та вуглець-містких частинок, при лише незначному виході початкового мономеру.

Згідно з [1], вихід мономерів із технічних полімерів при їх деструкції у вакуумі при температурах 360-420 °С складає від 3 до 100 % за вагою, в залежності від природи полімеру, як це наведено у таблиці.

Вихід мономерів із технічних полімерів при їх деструкції у вакуумі

№	Полімер	Вихід мономеру за вагою, %
1	поліетилен	3
2	поліпропілен	11
3	бутадиєн-стирольний каучук	12
4	полібутадиєн	14
5	полістирол	42
6	полізобутилен	32
7	поліметилстирол	100
8	поліметилметакрилат	100

В той же час, наведені в роботі [2] дані показують, що при піролізі роздробленого поліетилену чи пропілену при температурах 600-900 °С в киплячому шарі теплоносія, крім газів $C_1 - C_4$ утворюється до 50 % рідких продуктів, переважно ароматичного характеру. Як теплоносієм використовують кварцовий пісок, підігрітий струменем піролізного газу до 400 °С. Подальший нагрів суміші здійснюється в самому реакторі. Рідку фракцію відокремлюють у холодильнику-конденсаторі. Вихід рідких фракцій складає 40-60 % від маси загрузки, при цьому бензолу одержують до 20 %, толуолу – до 6 %. В газовій фазі переважають вуглеводні C_1 та C_2 , які пропонується використовувати як паливо. Дослідження проведено на пілотній установці потужністю 30 кг/год. Процес придатний і для утилізації старих автомобільних шин.

Одним із шляхів утилізації полімерів є також їх використання в процесах коксування вугілля з метою покращення якості коксу [3-5]. Так, згідно з роботою [6], при виробництві металургійного коксу до бітумінозного вугілля можна додавати до 5 % поліетилену чи поліпропілену. В роботі [7] рекомендується проводити піроліз вугілля при 900 °С в присутності добавок як синтетичних полімерів (наприклад, бакеліту), так і природної біомаси (жом), а також важких залишків нафтопереробки.

Вплив добавок подрібнених полімерів на процес коксування вугілля та якість одержаного при цьому коксу детально

вивчено в серії робіт Г.А.Власова і В.Д.Барського з співавторами. В роботі [8] показано, що добавка в вугільну шихту 2-5 % полімеру (поліетилену) не погіршує механічні і технологічні якості одержаного коксу. Подальше збільшення вмісту відходів пластмас в шихті підвищує вихід продуктів піролізу і тим самим теплотворної здатності коксового газу, але в той же час погіршує технічні характеристики отриманого коксу. Запропоновано хімізм процесів і відповідну технологічну схему. Авторами наводиться приклад, що лише в одному мегаполісі, такому як Дніпропетровськ, кількість пластмасових відходів сягає 60000 т/рік, що цілком достатньо для забезпечення сировинною добавкою до шихти одного коксохімічного заводу.

Слід звернути увагу на те, що згідно з даними авторів гумові відходи, в першу чергу автомобільні шини, не варто використовувати аналогічно – їх додавання в шихту погіршує якість коксу, а саме не дає можливості добитись потрібного ситового складу продукту. В роботі [8] пропонується проводити піроліз автошин окремо, з одержанням твердого бездимного палива та рідких смолистих фракцій, які можуть бути перероблені на моторне паливо.

Слід також брати до уваги, що об'єми виробництва коксу лімітуються наявними виробничими потужностями та потребами металургійної промисловості, і тому утилізації

на такий спосіб можна піддати лише обмежену масу полімерних відходів.

Відомі також пропозиції безпосередньої утилізації полімерних відходів як додатків (в кількості декількох процентів) до водно-масляних чи водно-вугільно-масляних суспензій, що використовуються як паливо в доменних печах чи енергетичних установках [9]. Проте, тут зустрічаємось з труднощами, пов'язаними з обмеженими можливостями використання полімерів та складністю їх подрібнення до дрібнодисперсного стану, що є необхідним для отримання рідкої суспензії.

Більш перспективними можна вважати технології безпосередньої переробки полімерних відходів з виробництвом синтетичних рідких палив (СРП). В роботі [10] наведено дані по сумісній термічній переробці полімерів з вугіллям, особливо некондиційним, чи навіть з деревиною. Високі значення відношення вмісту водню до вмісту вуглецю, особливо в поліетилені, сприяють каталітичному гідруванню одержаних фрагментів та знижують витрату технічного водню. Завдяки гідруванню збільшення вмісту поліетилену до 60 % в шихті з бурого вугілля призводить до майже 100 % конверсії в процесі піролізу. Як каталізatori застосовують переважно залізородні матеріали, типу магнетиту. Температура процесу становить 360-455 °С, вихід легкої фракції (з температурою кипіння $t_x < 200$ °С) – близько 40 % в залежності від вмісту поліетилену в шихті. Із збільшенням вмісту поліетилену зменшується вихід легкої фракції. Факт значного збільшення виходу рідких продуктів в процесі гідрування вугілля при додавці 5-15 % полімерних матеріалів відзначено також в роботі [11].

Дослідження піролізу українського бурого вугілля Олександрійського родовища в суміші з поліпропіленом чи поліетиленом при співвідношенні 1:1 та за умов подачі у робоче середовище суміші водню та CO_2 під тиском до 5 МПа показало, що при температурі 430

°С можна досягнути 90-95 % конверсії шихти. При цьому без додавки полімеру конверсія вугілля не перевищує 83 %, а конверсія самого поліетилену в тих же умовах не перевищує 30 %. Як каталізатор процесу використовувались шламові відходи виробництва алюмінію з вмістом 44 % оксиду заліза. Отже, можна говорити про ефект взаємного синергізму, спричинений, мабуть, впливом утворених низькомолекулярних радикалів [12]. В російському патенті [13] також показано можливість утворення СРП гідруванням під тиском суміші вугілля з 25-75 % поліетилену чи поліпропілену.

Альтернативним шляхом використання полімерів для одержання СРП є їх окисаційна газифікація в суміші з вугіллям з отриманням суміші CO та H_2 , які далі по відомому процесу Фішера-Тропша перетворюють в СРП. В процесі газифікації бажано використовувати каталізatori, переважно солі лужних чи лужно-земельних металів, або солі заліза. Процес проводять переважно в киплячому шарі [10].

В зв'язку з інтенсивним розвитком автомобільного транспорту однією з критичних екологічних проблем стала утилізація відпрацьованих автомобільних шин, тобто сумішей полімеру (переважно бутадієн-стирольного каучуку), наповнювача (сажі) та корду (целюлозного або металічного волокна). Внаслідок такого складу, використання шин як палива в промислових печах є утрудненим. Відомі процеси регенерації гуми, але отримані з неї вироби мають суттєво гірші технічні характеристики. Досліджено також додавання гумових відходів, в тому числі автомобільних шин, до вугілля при отриманні з нього коксу [14, 15].

Очевидно перетворення відходів гуми в СРП є більш доцільним. В Інституті хімії Сибірського Відділення РАН вже довгий час проводяться роботи щодо одержання з гуми рідких вуглеводнів шляхом її гідрування – власне піроліз гуми без участі водню не дав

позитивних результатів. Нагриваючи подрібнену гуму з нафтовим пастотворювачем (фракції з температурою кипіння $>300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$) у співвідношенні 1:1 до температур $400-470\text{ }^{\circ}\text{C}$ в автоклавах під тиском водню 10 МПа в присутності каталізатора (молібдату амонію) автори патенту досягли перетворення до 70% гуми в рідкі продукти з $t_{\text{к}} \leq 360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Підвищення температури процесу до $450-480\text{ }^{\circ}\text{C}$ сприяє збільшенню виходу низькокиплячих фракцій з $t_{\text{к}} < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Процес можна проводити і у випадку додавання до гуми бурого вугілля [16], при чому досліджено реакцію при співвідношеннях «вугілля : гума» від 1:1 до 4:6. Ступінь перетворення сировини в таких випадках дещо нижчий, ніж при гідруванні самого вугілля, але вихід рідких фракцій практично однаковий – $70-75\%$ на масу шихти. При цьому $13-20\%$ складають фракції з $t_{\text{к}} < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $20-30\%$ фракції з температурою кипіння $180-360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вміст ароматичних вуглеводнів в цих фракціях становить відповідно $35-40$ та $55-60\%$.

Інший процес утилізації гумо-містких відходів – це їх високотемпературне розчинення в надкритичних умовах в активних розчинниках з подальшою переробкою одержаних рідких екстрактів. В роботі [17] екстракції піддавали зразки автомобільних шин з вмістом гуми 66% , сажі – 25% і сталеві сітки – 9% , подрібнені до фрагментів з площиною проекції $1,0-1,5\text{ см}^2$. Вісім грам взірців заливали $150-180\text{ мл}$ розчинника та нагрівали. Із збільшенням температури експерименту вихід екстракту зростає – від 23% (розчинник – етанол, температура процесу $280\text{ }^{\circ}\text{C}$), до 38% (розчинник – етанол, температура процесу $320\text{ }^{\circ}\text{C}$) і до $65-67\%$ (розчинник – толуол чи бутанол, температура $350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Масспектрометричний аналіз екстракту показав, що його середня молекулярна маса становить близько 600 одиниць, і в ньому підтверджено наявність ізопренових олігомерів. Автор пропонує

утилізувати екстракт як паливо із значним вмістом водню, а нерозчинені сажу та сталеву сітку використовувати повторно.

Подібні результати наведено і в роботі [18], де досліджено зрідження гумових матеріалів в присутності нікель-молібден-сульфідного каталізатора в піролізній оливі або в оборотньому розчиннику самого процесу зрідження вугілля. За умов проведення процесу при $360-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ кращим розчинником виявилась піролізна олива.

Високу ступінь (до 65%) розчинення гумових шин в тетраліні, додекані чи толуолі при температурах $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ підтверджено в роботі [19]. Залежно від розчинника тиск в реакторі становив від 1 до 11 МПа . Одержаний продукт розчинний у тетрагідрофурані та гексані і є високомолекулярною оливою, що містить як аліфатичні, так і циклічні структури, які можуть становити цінну сировину для подальшої переробки в СРП.

В патенті [20] запропоновано спосіб піролізу зношених автомобільних шин під дією газового теплоносія (вуглеводневого або газів спалювання) в присутності каталізатора. Однак природа останнього, як і температура процесу, не наведені. Згідно з патентом, в результаті цього процесу одержують паливний газ, суміш рідких вуглеводнів та твердий вуглистий залишок, який може використовуватись як паливо. Наведена технологічна схема може бути використана для утилізації інших відходів, в т.ч. лісової промисловості та побутових.

Можна ще згадати пропозицію переробки полімерних відходів, в т.ч. гум, нагрівом до $220-360\text{ }^{\circ}\text{C}$ при тиску $1-3\text{ МПа}$ в середовищі донорів водню – алкілбензолів з отриманням рідких компонентів СРП [21]. Проте, враховуючи, що запропонований процес проходить лише в присутності дорогого і дефіцитного каталізатора (йоду або його органічних сполук), реальність його впровадження сумнівна.

Наведені матеріали підтверджують думку про доцільність термічної утилізації відходів полімерів, в т.ч. відпрацьованих шин, з метою отримання як синтезу газу, так і рідкого палива, що має як екологічне так і економічне значення.

Бібліографічний список

1. Бильмеер Ф. Введение в химию и технологию полимеров / Ф. Бильмеер. – М.: Издательство, 1958. – 299 с.
2. Kaminsky W. Energieautarke Rohstoffrückgewinnung durch Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen / W. Kaminsky, H. Sinn // Erdol. u. Kohle-Ergas-Petrochemie. – 1978. – Bd. 31. – №. 4. – S. 199.
3. Егоров В.М. Влияние полимерных добавок на кинетику термической деструкции углей. Исследование свойств и получение смолополиэтиленовых композиций / В.М. Егоров, А.В. Гончаров // Кокс и химия. – 2000. – №3. – С. 40-42.
4. Мадатов А.В. О коллоидной структуре и пептизации углей пластмассами / Мадатов А.В., Барский В.Д., Власов Г.А., Клешня Г.Г. // Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали III міжнар. наук.-техн. конф., 14-16 вересня 2004 р. – Львів: Вид-ство НУ «Львівська Політехніка», 2004. – С. 256-257.
5. Барский В.Д. О коллоидной структуре и пептизации углей расплавами пластмасс / В.Д. Барский, Г.А. Власов, А.В. Мадатов // УглеХимический журнал. – 2005. – № 1-2. – С.10-15
6. Vivero L. Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behaviour and the structure of semicokes / L. Vivero, C. Barriocanal, R. Alvarez, M. Diez // J.Anal. and Appl. Pyrol. – 2005. – V. 74. – № 1-2. – С. 327-336.
7. Ahmaruzzman M. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop / M. Ahmaruzzman, D.K. Sharma // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 2005. – V. 73. – № 2. – P. 263-275.
8. Мадатов А.В. Способы использования полимеров при пиролизе угля / А.В. Мадатов, Г.А. Власов, В.Д. Барский // УглеХимический журнал. – 2008. – № 1-2. – С. 15-22.
9. Пат. 2096476 Россия, МПК 7 C21 B5/00. Жидкое топливо / Ю.С. Карабасов, И.Ф. Курунов, Г.Н. Делягин, А.И. Истеев, Ю.С. Юсфин, А.И. Белов, А.И. Старостин, С.Ф. Ерохин. – № 2096476; заявл. 20.11.1997; опубл. 05.03.1999.
10. Кузнецов Б.Н. Термокаталитические процессы при получении химических продуктов из природных органических полимеров – ископаемых углей и древесной биомассы / Б.Н. Кузнецов // Химия твердого топлива. – 2009. – № 6. – С. 3-13.
11. Кричко А.А. Утилизация пластмасс и резиносодержащих отходов с получением жидкого топлива / А.А. Кричко, А.С. Малолетнев, Г.И. Петров, В.Е. Савченко // Химия и природосберегающие технологии использования угля: сборник трудов между. конф., 15-17 февраля 1999 г. – Звенигород, РФ, 1999. – С. 44-45.
12. Осипов А.М. Влияние состава газовой среды на совместное ожигание сернистых углей и полиолефинов / А.М. Осипов, И.Е. Носырев, З.В. Бойко, С.В. Гришук // Химия твердого топлива. – 2003. – № 6. – С. 66-70.
13. Пат. 2159791 Россия, МПК 7 C21 B5/00. Способ получения жидких продуктов из угля / Шарыпов В.И., Дорогинский А.Н. [и др.] – № 19990109285; заявл. 27.04.199; опубл. 27.11.2000.
14. Салтанов А.В. Использование резино-технических отходов в процессе производства кокса / А.В. Салтанов // УглеХимический журнал. – 2001. – № 5-6. – С. 15-19.
15. Власов Г.А. Утилизация изношенных автомобильных шин с использованием основного оборудования коксохимического про-

изводства / Г.А. Власов, В.М. Чуищев, А.В. Мадатов [и др.] // Углехимический журнал. – 2003. – № 3-4. – С. 55.

16. Бондаренко Н.В. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо / Н.В. Бондаренко, А.С. Малолетнев, Г.С. Головин, В.В. Родэ, Т.Н. Яшина // Химия твердого топлива. – 2001. – № 1. – С. 50-62.

17. *Supercritical fluid extraction of scrap tyres* / J. Kershaw // *Fuel*. – 1998. – V. 77. – № 9/10. – P. 1113-1115.

18. Money D.M. *Liquefaction of scrap automobile tyres in different solvents and solvent mixes* / D.M. Money, G. Harrison // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – P. 1729-1736.

19. Андрейков Е.И. Термическое растворение резиновой крошки в органических растворителях / Е.И. Андрейков, И.С. Амо-

сова, О.Н. Чупахин // Химия твердого топлива. – 2003. – № 4. – С. 44-50.

20. Пат. 2275416 Россия, МПК 7 C21 B5/00. Способ термохимической переработки органического сырья в топливные компоненты и установка для его осуществления / В.А. Лихоманенко, С.Е. Терещенко, И.В. Цветкова, А.Н. Пауков. – № 20050108735; заявл. 28.03.2005; опубл. 27.04.2006.

21. Пат. 2156270 Россия, МПК 7 C10G1/10; C08J11/20; C10G1/00 (+3). Способ переработки резиносодержащих и органических промышленных и бытовых отходов / В.В. Платонов. – № 20000106720; заявл. 21.03.2000; опубл. 20.09.2000.

Рукопись поступила в редакцию 02.11.2010

