

**ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ  
СИНТЕТИЧНОГО РІДКОГО ПАЛИВА ШЛЯХОМ  
СУМІСНОГО ПРОЛІЗУ ВУГІЛЛЯ З  
ВІДПАДКАМИ ПОЛІМЕРІВ  
PERSPECTIVES FOR OBTAINING OF  
SYNTHETIC LIQUID FUELS BY JOINT  
PYROLYSIS OF COAL AND WASTE POLYMERS**

© 2013 Макітра Р.Г., д.х.н., Мідяна Г.Г., к.х.н.  
(ВФХГК ІнФОВ НАНУ)  
Брик Д.В., к.т.н. (ІГТГК НАНУ)  
**Makitra R.G., Doctor of Chemistry,  
Midana G.G., PhD in Chemistry**  
(VFCCM IPHOCC NASU)  
**Bryk D., PhD in technical sciences (IGGCM NASU)**

*Синтетичне рідке паливо можна одержати шляхом пролізу суміші утилізованих відпадків полімерів, насамперед, поліолефінів з вугіллям чи іншими горючими матеріалами. Завдяки ефекту синергізму вихід рідких фракцій із таких сумішей вищий, ніж з окремих їх компонентів.*

*Synthetic liquid fuel can be obtained by pyrolysis of mixture consisting of utilized polymeric residues, namely, first of all, polyolefins and coal or other combustible materials. Due to the synergism effect the yield of liquid fractions from such mixtures is higher than from their separate components.*

Ключевые слова: поліетилен, поліпропілен, вугілля, піроліз, рідке паливо.  
Keywords: polyethylene, polypropylene, coal, pyrolysis, liquid fuel.

\*\*\*\*\*

**Е**кспоненціальний зріст енергетичних потреб світової економіки призводить до все ширшого використання нетрадиційних джерел, в тому числі таких, як відпадки промисловості та життєдіяльності. Одночасно такий підхід має не лише економічне, але й екологічне значення, сприяючи усуненню не використовуваних і часто шкідливих речовин. Тому в останні десятиліття з'являється все більше досліджень, присвячених розробці методів утилізації відпадків полімерів, в т.ч. відпрацьованих автомобільних шин, з одержанням газового або синтетичного рідкого палива (СРП). Це й не дивно, якщо врахувати, що прийняті в Європейському Союзі норми утилізації відпадків полімерів – не менше від 50 %, а їх рісайклу – 25 % [1] (в 2000 р. це склало близько 3 млн. тон). Механічний рісайкл не створює особливих проблем і є відносно малоенергозатратним, але для нього придатними є лише деякі термопластики, наприклад поліетиленові емності. Опрацьовано також методи рісайклу відпадків з поліхлорвінілу.

Для поліуретанів, поліестрів та поліамідів можливою є утилізація шляхом гідролізу чи алкоголізу до вихідних мономерів. Але ці методи можливо застосовувати лише до хімічно однорідних відпадків. Але ж останні, особливо в комунальному смітті, як правило представляють собою складну суміш, в якій вміст поліетилену (ПЕ) та поліпропілену (ПП) складає 65-70 %, полістиролу – 10 %, полівінілхлориду – 10 %, терефталатів – 5 %, і все це ще збагачене пластифікаторами, наповнювачами і т.д. [1].

В той же час безпосереднє спалювання цих відпадків є екологічно шкідливим, особливо через утворення діоксинів, а також можливого виділення таких газів, як CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> та ін. Також в золі присутні оксиди важких металів. Одним з пропонованих варіантів часткової утилізації пластиків є добавка їх в незначних кількостях (до 5 %) до шихти в коксових печах; якість коксу при цьому не погіршується, однак внаслідок низької питомої ваги полімерів транспортування цих відпадків до місць переробки є досить вартісним.

Тому оптимальним варіантом утилізації відпадків полімерів буде їх піроліз (як самих по собі, так і сумісно з низькосортним вугіллям) до енергетичного палива [2, 3]. Особливо багато досліджень присвячено такій переробці поліолефінів – ПЕ та ПП. Це й не дивно, якщо врахувати, що ще в кінці 90-х років тільки в США кількість відпадків пластиків складала більше від 20 млн. тон (з них 50 % ПЕ). До цього слід додати біля 280 млн. штук вживаних автомобільних шин та 70 млн. тон макулатури [4]. Але піроліз самих поліолефінів дає незадовільні результати. Так в цій же роботі [4] подрібнені зразки ПЕ і ПП піддавали пролізу при 475-525 °С в герметичних мікрореакторах за відсутності кисню. При цьому утворювались чотири основні продукти – газ, „легке масло”, розчинне в гексані, „важке масло”, екстраговане з залишку тетрагідрофураном, і коксоподібний твердий залишок, що складався в основному з продуктів обвуглення, тому що вміст золи у вихідних зразках був менше від 0,5 %. Конверсія полімеру та співвідношення утворюваних продуктів залежали від температури та тривалості процесу. При нагріванні протягом 5 хвилин вихід газу зростав з 15 % при 475 °С до 35 % при 525 °С; при нагріванні протягом 15 хвилин – відповідно з 30 до 47 %. Це зростання зумовлене, ймовірно, поступовим крекінгом масляних фракцій. Одночасно із збільшенням температури процесу, вихід рідких фракцій зменшується у два рази, особливо „легкого масла”. В той же час сумарна конверсія полімеру зростає з близько 79 до > 99 %. Як оптимальний режим гідролізу запропоновано тривалість процесу 5 хвилин при температурі 500 °С.

Автори запропонували хімізм процесу, розглядаючи окремі його стадії як мономолекулярні реакції, для яких визначено константи швидкості та активаційні параметри. На жаль, автори не приводять фізико-хімічних характеристик і складу продуктів; вказано лише, що „важке масло” містить асфальтени і преасфальтени.

Більш детально піроліз ПЕ високого тиску вивчено в роботі [5]. Як вихідний матеріал використовували порошок ПЕ з питомою вагою 0,95 г/см<sup>3</sup> та середньою молекулярною масою 125000. Піроліз проводили в

лабораторному реакторі із скла пірекс в потоці азоту на протязі 4 годин при температурах 400-440 °С. Після експерименту визначали кількість дистилляту, залишку, який не прореагував, та утвореного газу. Авторами встановлено, що при 400 °С піроліз проходить лише в незначному ступені (< 10 %), але при підвищенні температури спостерігається інтенсивне виділення рідких фракцій, яке досягає 80-85 % від вихідної маси при 440-460 °С. Кількість виділеного газу становить близько 7 %, а залишку, який не прореагував, – менше від 5 %.

Хроматографічний аналіз ясно-жовтого дистилляту показує, що він складається із суміші алканів і алкенів від C<sub>6</sub> до C<sub>30</sub>, але основна частина – це вуглеводні від C<sub>11</sub> до C<sub>15</sub>. Біля 70 % алкенів це алкени-1, переважно нерозгалуженої структури. Газова фракція – це алкани і алкени C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Характеристика залишку, який не прореагував, залежить від температури експерименту – при 400 °С це воскоподібна маса, кількість якої складає близько 90 % на вихідний ПЕ. При вищих температурах залишок нагадує змазку, а вище від 460 °С у ньому з'являються частинки коксу.

На основі вивчення кінетики процесу авторами запропоновано радикальний механізм термічного розпаду ПЕ. Швидкість процесу описується рівнянням першого порядку:

$$\lg (dm/dt) = \lg k + n \lg m \quad (1),$$

де  $m$  – маса полімеру. Проте величини  $n$  та  $k$  не постійні і залежать від умов експерименту, в першу чергу від температури. В середньому  $n$  становить приблизно 0,75, енергія активації процесу – близько 57 ккал/моль. Авторами виконано також деякі експерименти з розпаду ПЕ низької густини, швидкість якого вища.

Авторами роботи [5] встановлено, що дистиллят, одержаний при 420-440 °С, після каталітичного гідрування можна використати як цінну добавку до промислового дизпалива: його цетанове число навіть вище (58,2 проти 41,2), до того ж позитивними відмінностями є низький вміст сірки та ароматичних вуглеводнів. Недоліки – вищі температури помутніння і застигання та нижча температура samozagorannya, що є перешкодою для використання фракцій дистилляту безпосередньо, а не в складі суміші.

Оскільки ПЕ при високих температурах може виступати донором водню, більш доцільним слід вважати його сумісний піроліз із вугіллям. Такий процес детально вивчено в роботі [6]. В праці встановлено, що у випадку сумісного піролізу компонентів спостерігається ефект синергізму, тобто виходить рідких продуктів вищі, ніж проста сума виходів із рідких фракцій окремих компонентів. Ще одна перевага сумісного піролізу відпадків полімерів з вугіллям – немає необхідності глибокого подрібнення компонентів суміші.

Авторами роботи [6] досліджено піроліз суміші відпадків ПЕ та ПП високої густини з бурим вугіллям Олександрійського родовища (C<sup>daf</sup> – 70,4 %; H<sup>daf</sup> – 5,96 %; зольність A<sup>d</sup> – 10,3 %) та з довгополум'яним вугіллям Старобільського родовища (C<sup>daf</sup> – 76,1; H<sup>daf</sup> – 5,04; зольність A<sup>d</sup> – 18,7 %). Досліди проводили в автоклаві при 430 °С без надлишкового тиску або за наявності до 5 мПа CO<sub>2</sub>, водно чи їх суміші; як каталізатор використовували оксид заліза. Після експерименту утворені рідкі фракції екстраговано гексаном та спиртобензолом; ступінь конверсії загрузки визначали за зміною її зольності. Ступінь конверсії самого бурого вугілля становив 73,3 %, але при заповненні автоклаву воднем – до 83,3 %. Якщо сам ПЕ дає в таких умовах вихід рідких фракцій лише 30-38 %, то при піролізі суміші сумарний вихід рідких фракцій зростає до 80-87 % на масу загрузки, а при застосуванні ПП – перевищує 90 %.

Подібні результати одержано в роботах [3, 7] для піролізу сумішей 3:1 ПП чи ПЕ (а також каучукових відпадків) з ізраїльськими горючими сланцями, подрібненими до частинок вагою близько 25 мг. Досліди проводили в реакторах при 500-550 °С. Розклад ПЕ починався вже при 350 °С і сягав максимуму при 450-480 °С, залежно від швидкості нагріву. Подібний температурний інтервал підтверджено і для сумішей сланець - ПП. Однак при піролізі сумішей з гумою суттєво відрізняються виходи продуктів піролізу. Якщо для ПЕ та ПП виходить рідких фракцій становлять 93-95 % на вихідну масу полімеру, то для спорощкованого каучуку лише близько 43 %, а для сланцю – лише 4,8 %. Слід, однак, зауважити, що вихід олії з суміші сланців з ПЕ є дещо вищий, ніж би виходило з простого додавання виходів із поодиноких компонентів; також, на відміну від продукту, одержуваного з самих сланців, він майже не містить сірки.

Якщо говорити про властивості одержуваних олій, то із ПЕ і ПП одержують 50-55 % фракції з температурою кипіння до 250 °С і лише близько 25 % – з температурою кипіння > 350 °С. В той же час вміст висококиплячих фракцій в оліях із відпрацьованих автопокришок та особливо із сланців суттєво вищий.

В ряді робіт досліджено також піроліз полістиролу та його сумішей із вугіллям. Це зв'язано з тим, що цей полімер є своєрідною моделлю для утилізації відпрацьованих автопокришок, сумарний об'єм яких складає понад 50 % усіх відпрацьованих пластиків, основним компонентом яких прислуговуються переважно бутадієн-стирольні синтетичні каучуки. Так в роботі [1] досліджено піроліз полістиролу, а також ПЕ низької густини в суміші із бігумінозним вугіллям Gaskoigne Wood (C<sup>daf</sup> – 83,3 %; H<sup>daf</sup> – 8,3 %; зольність A<sup>d</sup> – 4 %, вихід летких речовин V<sup>daf</sup> – 37,3 %). Рідкі фракції після піролізу відокремлювали розчиненням в *n*-гексані. Кількість одержуваних рідких фракцій („смоли”) зростає пропорційно до кількості ПЕ, але є не більшою, ніж обчислено адитивно, отже в даному випадку автори не спостерігали ефекту синергізму. Підвищення температури процесу з 500 до 600 °С збільшує ступінь перетворення вугілля з 14,4 до 23,3 % (при ступеню перетворення ПЕ > 98 %). В дистилляті із збільшенням кількості ПЕ в суміші зростає вміст суми вуглеводнів і зменшується вміст полярних складників. Вуглеводнева фракція, за результатами маспектроскопії, – це в основному вуглеводні C<sub>14</sub> - C<sub>30</sub> з співвідношенням алкени-алкани біля 0,7. Ароматичні вуглеводні, що утворюються переважно внаслідок піролізу вугільної складової, містять 2-3 кільця, вміст вищих вуглеводнів < 15 %. Якість одержуваного в залишку коксу погіршується при вмісті ПЕ > 10 % – з'являється крихкість.

Полістирол при піролізі разом з вугіллям веде себе подібно до ПЕ, вихід смоли зростає із збільшенням вмісту полімеру і температури процесу. Явище синергізму і в цьому випадку не спостерігається – мабуть, через менший вміст водню в ароматичних кільцях порівняно з ПЕ. Вірогідно, одержувана смола має переважно ароматичний характер. Отже, вона не надається для переробки на дизпаливо, а її складники – це переважно етилбензол, стирол і його ді- та тримери, а їх кількість залежить від співвідношення полістирол : вугілля. Так, вміст етилбензолу при збільшенні вмісту полістиролу з 5 до 15 %

зростає з 1 до 4,7 % від маси смоли, але далі зменшується. Як і у випадку піролізу сумішей вугілля з ПЕ, у випадку полістиролу його додавання > 2-3 % погіршує якість одержуваного коксу.

Ряд робіт присвячено утилізації відпрацьованих автомобільних шин шляхом їх піролізу, особливо в сумішах з некондиційним вугіллям, та використанню одержаних при цьому масел в якості сировини для дизпалива або безпосередньо як енергетичного палива [8, 9]. Проте в цьому процесі, як і при безпосередньому спалюванні автошин, складність викликає необхідність їх подрібнення, що є енергоємним і відповідно дорогим процесом. Цікаве спостереження наведено в роботі [3]: у випадку здійснення промислового процесу піролізу автошин в суміші зі сланцями ретельне подрібнення компонентів не є необхідним.

Із робіт щодо піролітичної утилізації інших, відносно малотонажних пластиків можна згадати роботу [10] з піролізу кополімеру поліестру ортофталевої кислоти з пропіленгліколем та малеїнової кислоти з стирилом, армованого скловолокном. Полімер в якості наповнювача містить  $\text{CaCO}_3$  (46,7 %) Такий композит застосовується в автобудуванні та електроніці. Автори піддавали піролізу зразки розміром 5×5 см в сталевому реакторі при продуванні азотом.

При температурах вище 400 °C (і до 700 °C) піроліз органіки проходить практично повністю, вихід рідких речовин становить 14,5-15 %, вихід газу 10 – 13 % від вихідної маси. Рідку фракцію розділяють на водну та органічні олії, причому останні на 60 % виходять за температур до 300 °C і містять в основному сполуки від 5 до 21 атома вуглецю, переважно ароматичні вуглеводні, але також і кисневі спо201луки. Тому для використання як моторного палива цю фракцію необхідно промивати лугом. Залишок, що кипить вище 300 °C може бути використаний як котельне паливо. Гази піролізу – це в основному  $\text{CO}_2$  (до 60 %) та  $\text{CO}$  (30-35 %) і містять лише близько 9 % вуглеводнів. Тому їх безпосереднє спалювання недоцільне, але можливе використання як домішки до енергетичного газу.

Ще одна можливість утилізації полімерів – це їх піроліз в середовищі відпрацьованих, призначених на регенерацію машинних олій. Така процедура призводить до гомогенізації суміші завдяки частинному розчиненню полімерів і забезпечує більш високий вихід продуктів завдяки ефекту синергізму. В роботі [11] досліджено піроліз ПЕ, ПП, полістиролу, поліетилентерефталату та акрилонітрил-бутадієн-стирольного каучуку при температурах 430-460 °C і вивчено вплив температури та часу реакції на розклад полімеру. Встановлено, що для перших трьох полімерів ступінь розкладу сягає 95-100 %, для акрилонітрильного каучуку – приблизно 90 % і лише для поліетилентерефталату ступінь розкладу менший, 75-78 %.

Піролітичне перетворення ще одного полімеру – полівінілхлориду, як і його спалювання, ускладнене внаслідок виділення в газах  $\text{HCl}$ . Проте в роботі [12] показано, що сумісний піроліз полівінілхлориду з надлишком деревини, з соломною чи навіть з міським сміттям при температурах вище від 300 °C дозволяє одержувати з виходом 25-30 % високореактивне вугілля з низьким ступенем графітизації, яке може використовуватися як сировина для одержання активованого вугілля. Цікаво, що вихід вугілля із суміші вищий, ніж з окремих компонентів, – мабуть завдяки взаємодії целюлози з  $\text{HCl}$ .

Таким чином, важко утилізовані відпадки полімерів, в першу чергу поліолефінів після змішування їх з вугіллям чи іншими горючими матеріалами можуть бути перетворені шляхом піролізу в синтетичне рідке паливо чи інші цінні продукти. Завдяки ефекту синергізму вихід рідких фракцій із таких сумішей, як правило, вищий, ніж з окремих їх компонентів. Як правило, менш суворі вимоги висуваються і до ступеня подрібнення реагентів.

#### Бібліографічний список

1. **Uzumkesici E.S.** Co-processing of single plastic waste streams in low temperature carbonization / **E.S. Uzumkesici, M.D. Casal-Banciella, C. Mc Rae, C.E. Snape, D. Taylor** // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – № 14. – P. 1697-1702.
2. **Кузнецов Б.И.** Термокаталитические процессы при получении химических продуктов из природных органических полимеров – ископаемых углей и древесной биомассы / **Б.И. Кузнецов** // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 6. – С. 3-13.
3. **Gersten J.** Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oilshale / **J. Gersten, V. Fainberg, A. Garbar, G. Hetsroni, Y. Shindler** // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – № 8. – P. 987-990.
4. **Ramdoss P.K.** High-temperature liquefaction of waste plastics / **P.K. Ramdoss, A.R. Tarrer** // *Fuel*. – 1998. – V. 77. – № 4. – P. 291-299.
5. **Horvat N.** Tertiary Polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel / **F.T.T.Horvat, F.T.T.Ng** // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – № 5. – P. 459-470.
6. **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.
7. **Gersten J.** Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixtures / **J. Gersten, V. Fainberg, G. Hetsroni, Y. Shindler** // *Fuel*. – 2000. – V. 79. – № 13. – P. 1679-1686.
8. **Макитра Р.Г.** Перспективные процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо / **Р.Г. Макитра, Г.Г. Мидяна, Д.В. Брык, М.В. Семенюк** // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 3. – С. 43-46.
9. **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.
10. **Torres A.** Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained / **A. Torres, I. De Marco, R.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, J.A. Legarre-ta, M.A. Cabrero, A. Gonzales, M.J. Chomon, K. Gondra** // *Fuel*. – 2000. – V. 79. – № 8. – P. 897 – 902.
11. **Yoon W.L.** Optimization of pyrolytic coprocessing of waste plastics and waste motor oil into fuel oils using statistical experimental design / **W.L. Yoon, J.S. Park, H. Jung, H.F. Lee, D.K. Lee** // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – № 7. – P. 809-813.

**12. Mc Ghee B.** *The copyrolysis of poly (vinylchloride) with cellulose derived materials as a model for municipal waste derived chairs* / **B. Mc Ghee, F. Norton, C.E. Snape, P.E. Hall** // *Fuel*. – 1995. – V. 74. – № 1. – P. 28-31.

Рукопис надійшов до редакції 12.03.2013