

На правах рукописи

Красновских Марина Павловна

**РАЗРАБОТКА ТЕРМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ
НОВЫХ ПРОДУКТОВ**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет».

Научный руководитель: **Кетов Александр Анатольевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Шайхиев Ильдар Гильманович**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
заведующий кафедрой «Инженерной экологии»

Кисельков Дмитрий Михайлович
кандидат технических наук,
«Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук» - филиал
ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения
Российской академии наук, научный сотрудник
лаборатории структурно-химической модификации
полимеров

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова» (г. Белгород)

Защита состоится «10» июня 2021 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02,
кандидат технических наук, доцент

Калинина Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полимерные материалы в настоящее время являются одним из наиболее массовых и крупнотоннажных продуктов предприятий химической и нефтехимической промышленности. По завершению жизненного цикла все полимерные материалы подлежат утилизации.

В мире в настоящее время образуется порядка 100 млн. тонн отходов в виде вторичных пластиков, причем данная величина характеризуется устойчивой тенденцией роста, часть пластиков – это кремнийсодержащие полимеры. Из них 1,5 миллиарда отработанных покрышек (40-50 млн. тонн). По данным статистической отчетности в Российской Федерации ежегодно выводится из эксплуатации около 1 миллиона тонн отработанных шин, для разложения уже накопленных отработанных автомобильных шин и других резиновых изделий нужно порядка 100 лет.

В ряде случаев полимерные материалы содержат в своем составе гетероатомы, к которым можно отнести кремний, присутствующий в них в двух состояниях – в виде кремнийорганических соединений, чаще всего силоксанового типа, или в форме диоксида кремния в качестве заполнителя в композиционном полимерном материале (вплоть до 30 масс%). Задача вторичного использования и переработки кремнийсодержащих полимеров по завершению их жизненного цикла на сегодняшний день не имеет технического решения ни для природных кремнийсодержащих полимеров, ни для синтетических.

Наиболее широко применяемым в настоящее время методом утилизации отходов полимерных материалов вообще и кремнийсодержащих полимеров, в частности, является сжигание, при этом возможно использовать их энергетический потенциал. Наличие соединений кремния в полимерных материалах с одной стороны осложняет глубокое окисление органических компонентов и тем самым способствует увеличению вредных выбросов, а, с другой стороны, ведет к образованию дополнительных твердых отходов. Сжигание полимерных материалов исключает использование материального потенциала отходов, поэтому целесообразно и закономерно при утилизации и переработке отработанных кремнийсодержащих полимеров, вовлекать материальную составляющую ресурсного потенциала в производственную систему для производства новых продуктов в соответствии с общепринятыми принципами устойчивого развития и экономики замкнутого цикла.

Использование кремнийсодержащих полимерных отходов как вторичных материальных ресурсов обеспечит снижение отрицательного воздействия на почву, уменьшит накопление вредных и токсичных газообразных веществ в атмосфере и их влияние, приведет к снижению затрат на производство и повысит капиталоемкость химических и нефтехимических производств. В современных условиях урбанизированных территорий, где непрерывно увеличивается техногенная нагрузка, использование полимерных отходов химии и нефтехимии в качестве вторичного сырья приобретает особую значимость. Возникает задача создания принципов и практических мер, направленных на охрану живой природы как на видовом, так и экосистемном уровне. Учитывая экологическую опасность для

окружающей среды процессов утилизации кремнийсодержащих полимеров химии и нефтехимии, научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду объектов и продуктов утилизации таких материалов, является актуальной задачей.

Тема диссертации соответствует паспорту специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии): пункт 4.4. «Научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем и нормирования проектной и изыскательской деятельности, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия объектов легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду»; пункт 4.5. «Научное обоснование принципов и разработка методов инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности».

Степень разработанности темы. В ходе работы над диссертацией был проведен поиск и анализ научных, патентных и нормативных источников. Проблемой переработки и утилизации полимерных отходов занимались зарубежные и отечественные ученые (Н.С. Минигазимов, Т.Р. Curlee, М.Н. Бернадинер, З.Э. Рацен, В.М. Безрук). Подходы к оценке и расчету ресурсного потенциала твердых бытовых отходов представлены в работах Я.И. Вайсмана, В.Н. Коротаева, Н.Н. Слюсарь и др. Весомый вклад в изучение состояния экологических проблем в области экологии нефтехимии внесли И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова и др. А.А. Пименов предложил применение ресурсного потенциала отходов химии и нефтехимии. Однако, вопрос воздействия на окружающую среду отходов кремнийсодержащих полимеров химии и нефтехимии и продуктов их утилизации изучен недостаточно, обоснование технических решений для минимизации негативного воздействия на окружающую среду не проводилось.

Цель диссертационной работы – разработка термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Исследовать экологическую нагрузку на окружающую среду, формируемую отходами кремнийсодержащих полимерных материалов, а также продуктами их термической утилизации, определить существующие технологии для ее снижения.

2. Выявить механизм и закономерности процессов термической утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов и обосновать перспективные направления снижения эмиссий токсичных загрязняющих веществ, образующихся при сжигании полимерных кремнийсодержащих материалов.

3. Определить химический состав и физико-химические свойства продуктов термической деструкции полимерных материалов, содержащих соединения кремния: синтетических полимеров – силиконовых резин и природного полимера – рисовой шелухи. Разработать технические решения по комплексному

использованию ресурсного потенциала кремнийсодержащих полимерных материалов при их термической утилизации.

4. Предложить технические решения вторичного использования отходов кремнийсодержащих полимеров, в частности отработанных автомобильных шин, исключая сжигание и использующие материальный потенциал для получения битумоподобных продуктов.

Научная новизна работы.

1. Определены закономерности протекания процессов пиролиза и сжигания кремнийсодержащих отходов природных и синтетических полимеров – рисовой шелухи и силиконовой резины - в инертной и окислительной атмосферах. Показано, что пиролиз силиконовой резины и рисовой шелухи происходит при температурах 350-700°C, в результате образуется 45-60% коксового остатка; в окислительной атмосфере горение полимеров происходит при температурах 270-600°C, образуется 20-55% зольного остатка.

2. Методами термического анализа с совмещенным масс-спектроскопическим исследованием выделяющихся газов установлено, что утилизация кремнийсодержащих полимерных отходов традиционными термическими методами сжигания и пиролиза несет экологическую нагрузку в виде загрязнения газообразными продуктами неполного окисления II и III классов опасности (альдегиды, кетоны, фураны и др.) и продуктами II и III классов опасности, содержащими гетероатомы (меркаптаны, оксиды азота, диоксид серы, следовые количества циана водорода и дициана).

3. Разработан способ получения ячеистого строительного материала на основе золы от сжигания полимерных отходов, содержащих соединения кремния, определен состав шихты и температурные параметры процессов сушки и обжига. Установлено, что энергетический потенциал от сжигания органической составляющей данных полимерных отходов может быть использован при получении ячеистого силикатного материала.

4. Установлены закономерности переработки кремнийсодержащих полимерных материалов, включающих в своем составе гетероатомы, в частности отработанных автомобильных шин, методом экструзионного неокислительного крекинга. Показано, что разработанный способ позволяет в полной мере использовать ресурсный потенциал отходов для изготовления битумоподобного продукта, определены условия проведения процесса (температура 320-420°C и давление 2,5-3,5 МПа).

Теоретическая и практическая значимость заключается в установленных закономерностях термической утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов и в разработке технологий, направленных на предотвращение негативного техногенного воздействия на окружающую среду:

– доказано образование токсичных газообразных продуктов при пиролизе и сжигании кремнийсодержащих полимерных и композиционных материалов, в том числе и содержащих иные гетероатомы;

- разработаны новые технические решения, позволяющие минимизировать количество образующихся токсичных газообразных соединений;
- предложено комплексное использование ресурсов полимерного материала, содержащего соединения кремния, для получения ячеистого силикатного строительного материала;
- разработаны технические решения по утилизации полимерных материалов, содержащих диоксид кремния в качестве заполнителя, в частности отработанных автомобильных шин, для получения битумоподобных продуктов методом экструзионного крекинга.

Предложенные методы позволяют в полной мере использовать ресурсный потенциал отходов кремнийсодержащих полимерных материалов, также позволяют снизить или полностью исключить образование газообразных вредных продуктов и твердых отходов в процессе утилизации, что приведет к снижению негативного воздействия на окружающую среду и здоровье населения.

Реализация и внедрение результатов работы.

- результаты работы использованы при разработке и проектировании технологической схемы переработки кремнийсодержащих полимеров на предприятии ООО «Промхимпермь» и подтверждены актом (Исх. № 312 от 05.11.2020 г.). По результатам апробации технологии получена опытная партия ячеистого силикатного гранулята.

- результаты работы используются при подготовке обучающихся по направлению «Химия» и «Техносферная безопасность» на кафедре неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности Пермского государственного национального исследовательского университета.

- результаты работы вошли в состав методической разработки «Термические методы анализа отходов» предназначенной для студентов программ бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность», аспирантов Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных и оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, реализованных в том числе с помощью средств измерений и оборудования, прошедшего государственную поверку (аттестацию) в аккредитованных испытательных лабораториях (центрах). При получении новых данных и исследованиях новых составов проводилось необходимое число измерений, обеспечивающих получение результатов в интервале доверительной вероятности 0,95.

Личный вклад автора состоит в проведении обзора и анализа литературных данных по теме исследования, получении, систематизации и анализе экспериментальных данных, подготовке материала для публикаций совместно с соавторами. Все вынесенные на защиту научные результаты получены автором лично.

Методология и методы исследования. При выполнении работы проводились лабораторные исследования образцов с использованием современных инструментальных методов анализа (термический, рентгеноструктурный, микроскопический, спектроскопический и др.) с использованием известных и апробированных методик. Экспериментальные исследования проводились на базе лабораторий химического факультета ПГНИУ. Для обработки результатов использовались методы статистического анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные закономерности процессов переработки кремнийсодержащих полимерных материалов термическими методами, условия образования опасных газообразных продуктов при пиролизе и пламенном окислении.

2. Результаты исследований зольного остатка и продуктов окисления, образующихся при сжигании полимерных материалов, содержащих соединения кремния, а также разработанная технология получения строительного ячеистого материала на основе данного зольного остатка с применением энергии, образованной при сжигании органической части кремнийсодержащего полимерного отхода.

3. Разработанные технические решения комплексного использования ресурса кремнийсодержащих полимерных материалов, в частности отработанных автомобильных покрышек, для получения битумоподобных материалов.

Апробация результатов. Основные результаты исследования представлены на Международной научно-практической конференции «Образование и наука: современное состояние и перспективы развития» (Тамбов, 2014); на Международной научно-практической конференции «Наука и образование в жизни современного общества» (Тамбов, 2015); на VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019); на IV Международной научной конференции «От обращения с отходами к управлению ресурсами» (Пермь, 2019); на VII молодежной школе-конференция «Современные аспекты химии» (Пермь, 2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, 3 из которых - в научных изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Web of Science, Scopus и GeoRef.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, который содержит 131 ссылку, двух приложений. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 37 рисунками и 8 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена обоснованная актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, продемонстрированы научная новизна и практическая значимость исследования.

В **первой главе** содержится литературный обзор, в рамках которого рассматривается экологическая техногенная нагрузка от воздействия объектов и продуктов утилизации кремнийсодержащих полимерных материалов, методы снижения этого воздействия.

Характеристики материалов и методики экспериментальных исследований представлены во **второй главе**. В работе исследовались:

1. Полимерные материалы, содержащие в составе соединения кремния - силиконовые резины в виде различных изделий, в том числе следующих типов: MQ, VMQ, PVMQ, FVMQ. Также для выявления закономерностей поведения данного вида кремнийсодержащих материалов изучено термическое поведение природного полимерного аналога - рисовой шелухи.

2. Кремнийсодержащие полимерные материалы, содержащие диоксид кремния в виде наполнителя, в частности отработанные автомобильные покрышки и шины. Также с целью определения возможности проведения совместной переработки отработанных резиновых покрышек с другими видами полимерных отходов исследовались отходы полипропилена, так как полеолефины являются источником углеводородных радикалов, добавление их в реакционную зону способствует интенсификации процесса.

Количество кремния в исследуемых материалах анализировалось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Fisher Scientific iCAP 6500 Duo. Термическое поведение образцов анализировались на приборе синхронного термического анализа (параллельная запись данных термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos. Синхронный термический анализ образцов проводили в воздухе (процесс с химической точки зрения идентичен сжиганию) и в атмосфере аргона (процесс по природе близок к пиролизу). Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Eco, снимки образующегося материала получены с помощью сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-6390LV с приставками для локального микроанализа. Съемка образцов битумоподобных материалов проводилась на Инфракрасном (ИК) Фурье-спектрометре Инфраспек ФСМ 1202 в отраженном свете.

В **третьей главе** приводятся результаты и обсуждается исследование процессов пиролиза и термического окисления силиконовой резины и природного полимерного аналога – рисовой шелухи.

Исследование термической деструкции силиконовой резины

На рисунке 1 приведены термограммы силиконовой резины. На линии ДСК первый пик невысокой интенсивности при 310-430°C можно отнести к процессу окисления летучих, что подтверждается сопровождающимся пологим пиком на линии ионного тока с $m/z=44$ (CO_2) в данном интервале температур. Окисление образовавшихся при разложении полимерной составляющей жидких и твердых продуктов происходит в интервале 430÷580°C, что также подтверждается пиками на

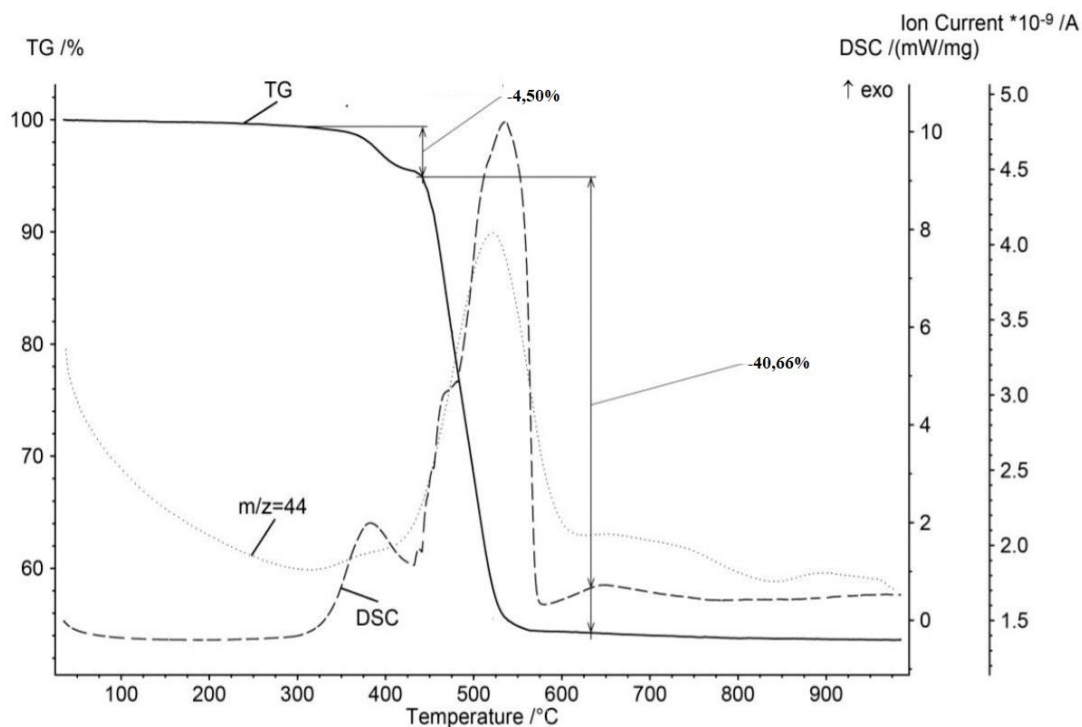


Рисунок 1 - Кривая ТГ силиконовой резины в среде воздуха, совмещенная с кривыми ДСК и ионного тока $m/z = 44$ (CO_2)

кривых ионных токов с $m/z=18$ (вода) и $m/z=44$ (углекислый газ). Потеря массы образца составляет 45 масс.%, выделяющаяся в ходе окисления энергия составляет 2,9 МДж/кг. После окисления остается более 50 масс.% зольного остатка.

Таблица 1 - Данные термического анализа типичной силиконовой резины

Образец	Среда	Ступени потери массы	Температурный диапазон, °C	Эффект на кривой ДСК	Потеря массы, %	Остаточная масса при 1000°C, %
Силиконовая резина	Воздух	1	300-450	экзо	5	55
		2	450-550	экзо	40	
	Аргон	1	350-600	эндо	12	59
		2	600-780	эндо	29	

Рентгенофазовый анализ образовавшегося остатка подтверждает, что при горении в обычной атмосфере образуется аморфный кремнезем.

Исследование термической деструкции рисовой шелухи.

Рисовая шелуха медленно разлагается, тяжело воспламеняется и медленно горит, образуя от 17 до 26 масс. % золы, что намного выше, чем у дерева и угля, но ниже, чем у силиконовой резины, на 90-97% состоит из диоксида кремния. При недостатке кислорода в коксовом остатке наблюдается высокое содержание пиролитического углерода. Проведен термогравиметрический анализ рисовой шелухи в воздушной и инертной атмосферах, рисунок 2.

В инертной атмосфере до температуры 350-360°C разложение протекает преимущественно по механизму деструкции полимеров без окисления газообразных и твердых продуктов. При нагревании образца в потоке аргона остаточный углерод (коксовый остаток) остается неизменным.

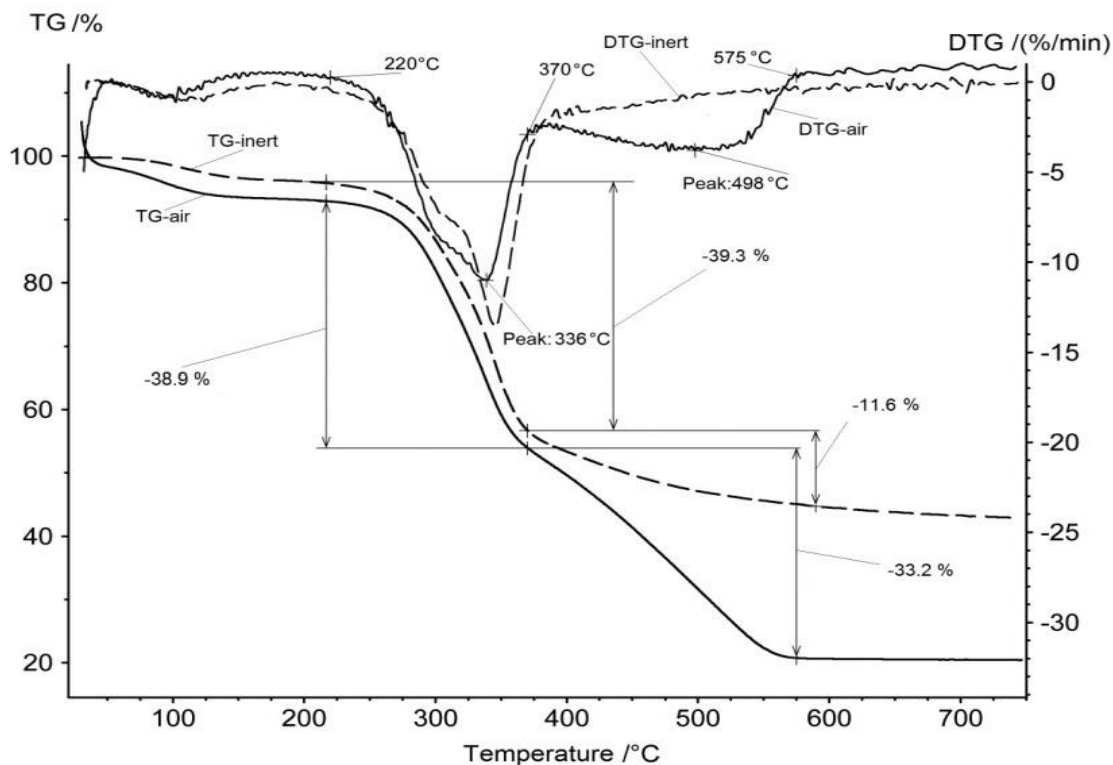


Рисунок 2 - Кривые ТГ и ДТГ рисовой шелухи в воздушной и инертной атмосферах

В воздушной же атмосфере при температуре 370–575°C оставшийся углерод окисляется. Горение кремнийсодержащих полимеров в виде силиконовой резины и рисовой шелухи протекает медленно вследствие высокой концентрации соединений кремния. Кроме того, наличие соединений кремния, существенно снижает энергетический потенциал рассматриваемых полимеров и ведет к нецелесообразности получения из них пиролитического топлива. Получаемый зольный остаток в основном состоит из аморфного диоксида кремния (кремнезема), иногда с небольшим количеством остаточного углерода. Низкая конкурентность кремнийсодержащих полимеров с точки зрения извлечения энергетического потенциала, может быть компенсирована использованием ресурсного потенциала, образующегося аморфного оксида кремния.

Таблица 2 - Данные термического анализа рисовой шелухи

Образец	Среда	Ступени потери массы	Температурный диапазон, °C	Эффект на кривой ДСК	Потеря массы, %	Остаточная масса при 1000°C, %
Рисовая шелуха	Воздух	1	40-150	эндо	5	20
		2	270-370	экзо	40	
		3	370-580	экзо	35	
	Аргон	1	40-150	эндо	3	45
		2	270-370	эндо	52	

Полученный оксид кремния может применяться в качестве сырья в ходе производства ячеистых силикатных материалов в пиропластичном состоянии. Для образования ячеистой структуры и обеспечения газообразования в среде

пиропластичной силикатной матрицы положительную роль играет остаточный углерод, увеличивающий газообразование при реакции паровой конверсии.

На подготовительном этапе шихта для заготовок в виде золы после сжигания силиконовых резин или рисовой шелухи с содержанием углерода в количестве 0,5 масс.% пропитывалась по влагоемкости (масс.5%) 14,5 М раствором гидроксида натрия и формовалась. Затем заготовки сушили 3 часа при 90°C, после чего в течение одного часа выдерживали при температуре 780°C.

Структура полученных образцов приведена на рисунке 3, плотность составляет 210-220 кг/м³. Характеристики полученного гранулята соответствуют имеющимся

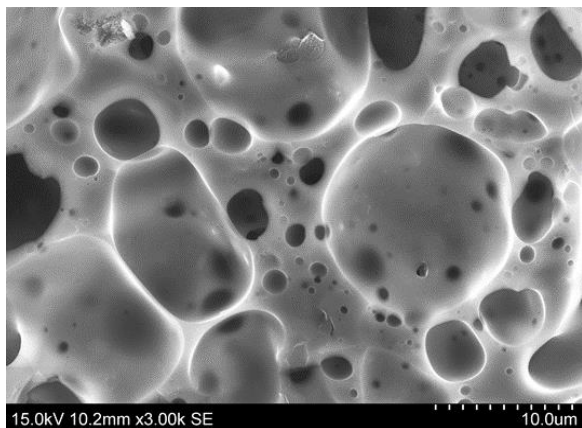


Рисунок 3 - Структура полученного ячеистого силикатного материала

на рынке аналогам.

Материал обладает высокой стабильностью размеров, низким водопоглощением, огнестоек и пожаробезопасен. Прордукт применим в виде заполнителя для изготовления облегченных и теплоизоляционных конструкций при строительстве.

В четвертой главе приводятся результаты и обсуждаются вопросы переработки полимерных материалов, содержащих оксид кремния в качестве

наполнителя и гетероатомы. Наиболее массовым материалом такого типа являются автомобильные покрышки. В настоящее время основными путями утилизации отработанных автомобильных покрышек является их сжигание и пиролиз.

Кривая термогравиметрии и ее производной образцов покрышек в средах воздуха и аргона представлены на рисунке 4. В обоих случаях процесс разложения покрышек начинается при температурах 220-230°C и протекает с возрастающей скоростью. Скорость разложения достигает максимума в инертной атмосфере при 379°C. При достижении температуры 470-480°C процесс пиролиза практически прекращается, 60,1 мас.% исходного образца покидает зону реакции с газообразными продуктами. Закономерности процесса окисления покрышек в воздушной атмосфере отличается от процесса в неокислительных условиях. На первой стадии аналогично пиролизу в инертной атмосфере происходит термическая деструкция полимерной композиции до газообразных летучих продуктов, главным образом метана и других легких углеводородов. На второй стадии окисляется пироуглерод. Механизм процесса подтверждается результатами совмещенного масс-спектроскопического анализа газовых продуктов, представленными на рисунке 5.

Выделившиеся продукты, вступающие в контакт с кислородом воздуха, окисляются до воды и углекислого газа. Процесс окисления на этой стадии можно считать гомолитическим и протекающим в газовой фазе.

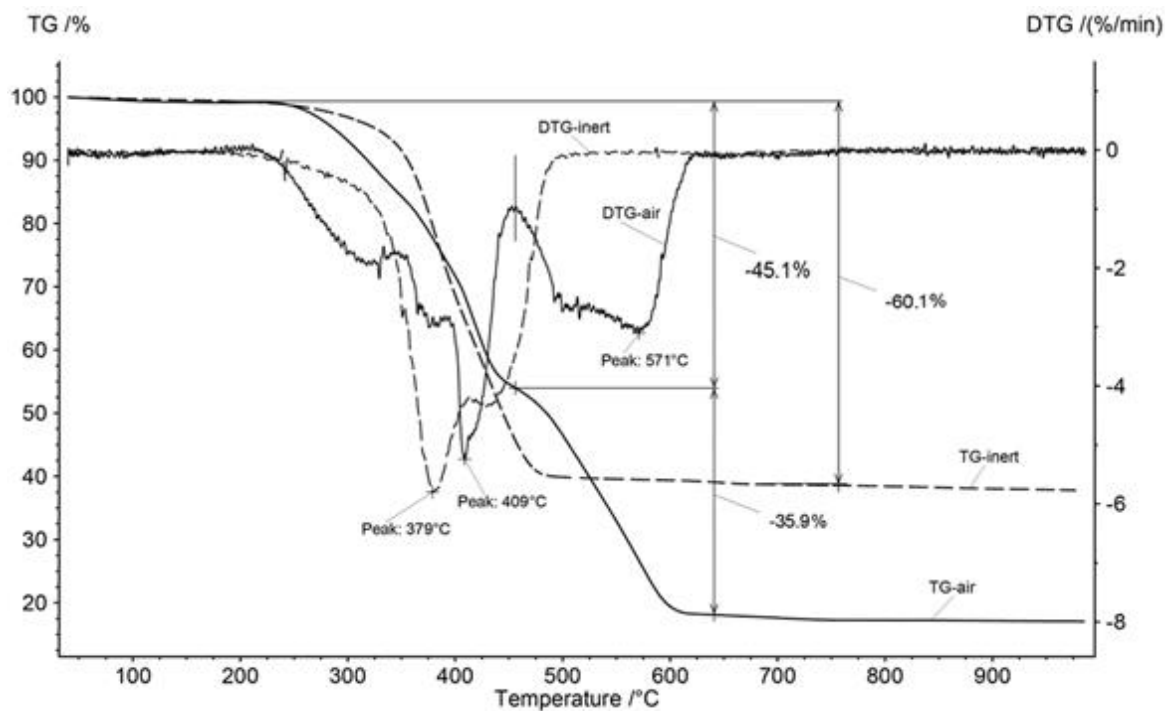


Рисунок 4 - ТГ и ДТГ кривые покрышек в воздушной и инертной атмосферах

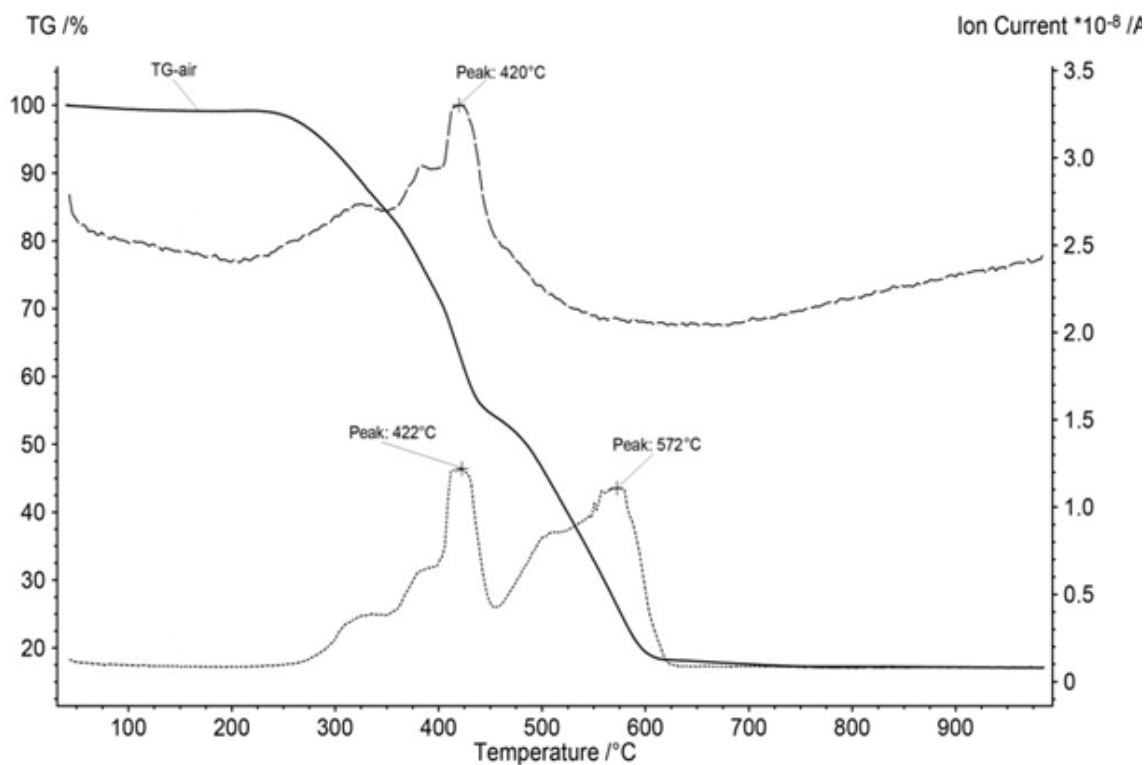


Рисунок 5 - Кривые ионного тока воды $m/z = 18$ (H_2O) и $m/z = 44$ (CO_2), совмещенные с кривой ТГ анализа отработанных покрышек в воздушной атмосфере

На второй стадии нет пика воды, однако наблюдается пик на кривой ионного тока, соответствующей диоксиду углерода ($m/z = 44$), т.е. окисляется

образовавшийся ранее пиролитический углерод. Процесс носит гетеролитический характер и ограничен диффузией кислорода воздуха к поверхности угля.

Установлены энергетические характеристики процесса окисления. Теплоту сгорания покрышек можно оценить в 17,1 кДж/г, а теплоту сгорания газообразных продуктов пиролиза – 6,2 кДж/г, что составляет 36,3% от общей теплоты сгорания. Подтверждено, что в пиролитическом топливе используется менее половины энергетического ресурса покрышек, значительная доля энергетического потенциала остается в коксовом остатке, который не всегда в дальнейшем находит применение.

Таблица 3 - Данные термического анализа резиновой крошки

Образец	Среда	Ступени потери массы	Температурный диапазон, °C	Эффект на кривой ДСК	Потеря массы, %	Остаточная масса при 1000°C, %
Резиновая крошка отработанных покрышек	Воздух	1	220-460	экзо	45	18
		2	460-620	экзо	36	
	Аргон	1	220-480	эндо	61	39

Также установлено, что сжигание пиролитического топлива сопровождается образованием токсичных продуктов. На рисунке 6 показаны ионные токи некоторых соединений, регистрируемые масс-спектрометром при анализе покрышки в среде аргона. В процессе пиролиза соединения серы и азота переходят в низкомолекулярные соединения, некоторые из которых образуют высокотоксичные соединения. В пиролизных газах зафиксированы такие серусодержащие соединения, как метил- и этилмеркаптан, азотсодержащие - синильная кислота и циан. Сжигание как полученного в ходе пиролиза жидкого топлива, так и отработанных покрышек ведет к превращению серу- и азотсодержащих органических соединений в оксиды

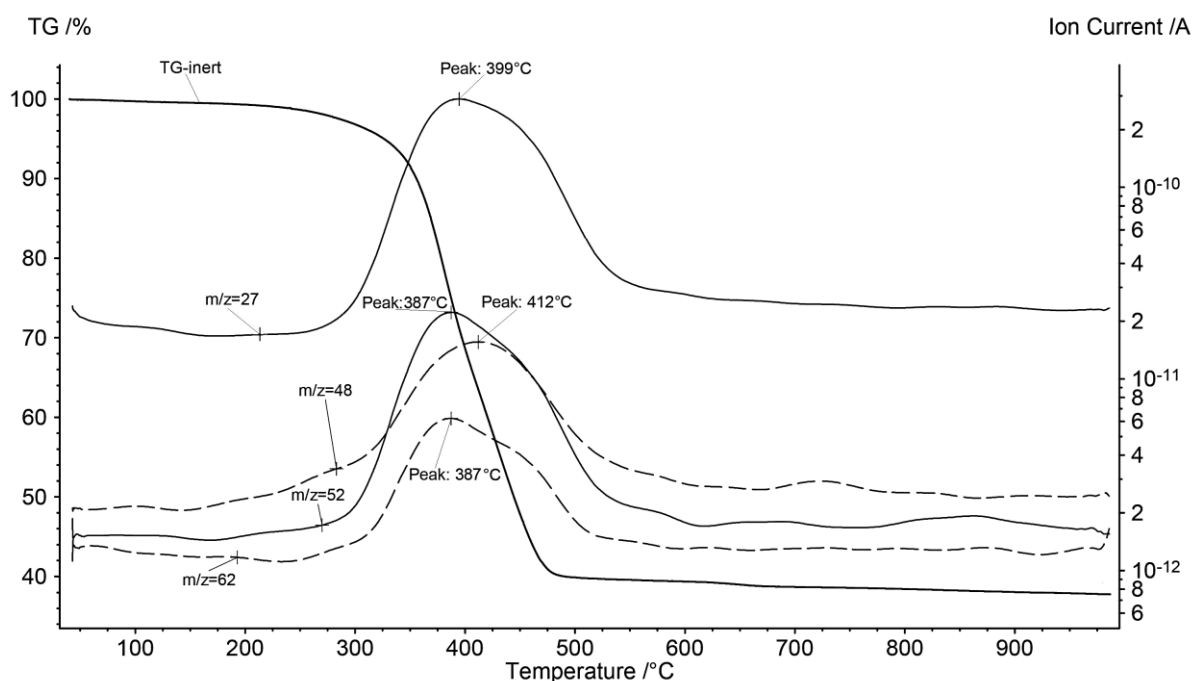


Рисунок 6 - Кривые с $m/z = 27$ (синильная к-та), $m/z = 48$ (метилмеркаптан), $m/z = 52$ (циан) и $m/z = 62$ (этилмеркаптан), совмещенные с ТГ кривой покрышки в атмосфере аргона

или до свободного азота, которые менее токсичны. Таким образом, необходимо создание методов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов, обеспечивающих вовлечение ресурсного потенциала в безопасные продукты.

Целесообразна разработка способов термической переработки кремнийсодержащих полимерных отходов в битумоподобные материалы, исключая процесс сжигания. Предполагается, что в диапазоне температур 300-550°C и при повышенном давлении высокомолекулярные соединения разрушаются с образованием радикалов, которые, оставаясь в зоне реакции, рекомбинируют, что приводит к получению продуктов с меньшей молекулярной массой. В результате процессов крекинга полимерных отходов химии и нефтехимии вероятно образование олигомеров с ценными потребительскими характеристиками, делающими возможным их применение в качестве добавок к битумам.



Рисунок 7 - Выход продукта крекинга.

Изучена принципиальная возможность проведения крекинга и получения низкомолекулярных продуктов из резиновой крошки (размер <2,0 мм) из отработанных автомобильных покрышек. Параметры экструзионного крекинга: температура 320°C время экструзии 520 секунд, давление 2,5 МПа. Образовавшийся в ходе процесса битумоподобный продукт представлен на рисунке 7, существенно отличается по внешнему виду от исходного каучука, при повышении температуры наблюдалось наличие вязкотекучих свойств, что вероятно связано с разрушением молекул полимера и подтверждается данными синхронного термического анализа в токе аргона с анализом выделяющихся газов, рисунок 8.

Фактически ведение процесса в достаточно мягких для

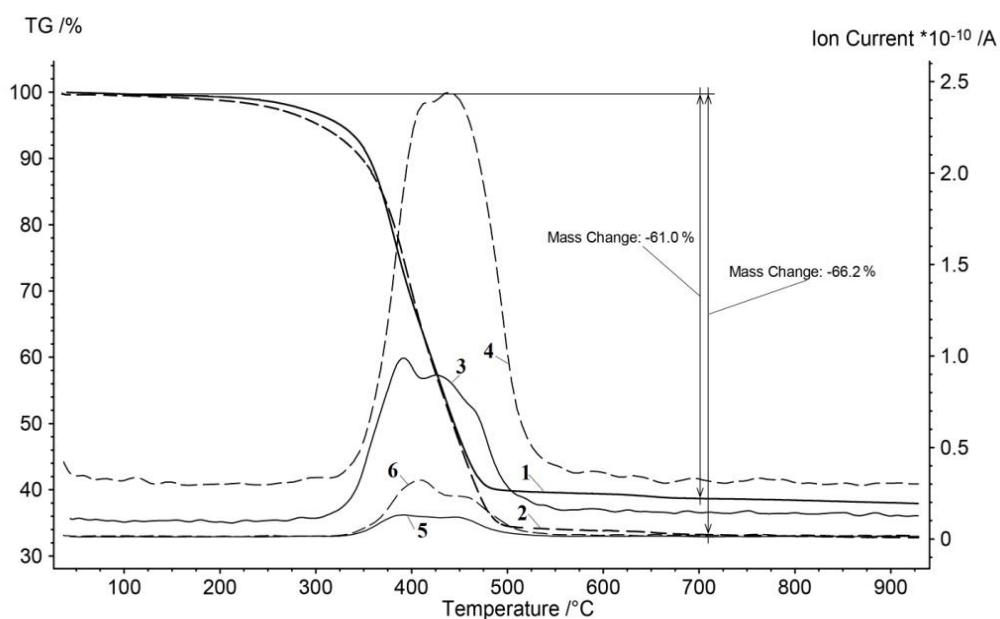


Рисунок 8 - ТГ кривые отработанной резины (ОР) (1) и продукта крекинга (ПК) (2); МС кривые ацетилена ОР (3) и ацетилена из ПК (4); МС кривые бензола ОР (5) и бензола ПК (6)

крекинга условиях (300-450°C) ведет к повышению доли летучих соединений в составе образцов с 61,0 до 66,2 масс. %. При этом в ходе пиролиза продукта крекинга (ПК) наблюдается увеличение доли непредельных углеводородов, что подтверждается увеличением в 2 раза площади пиков ионных токов ацетилена и бензола, как наиболее показательных непредельных соединений в сравнении с результатами для исходной крошки отработанной резины (ОР).

Увеличение ненасыщенных углеродных связей C=C в продукте и одновременное снижение связей C-H подтверждается данными ИК спектроскопии, рисунок 9.

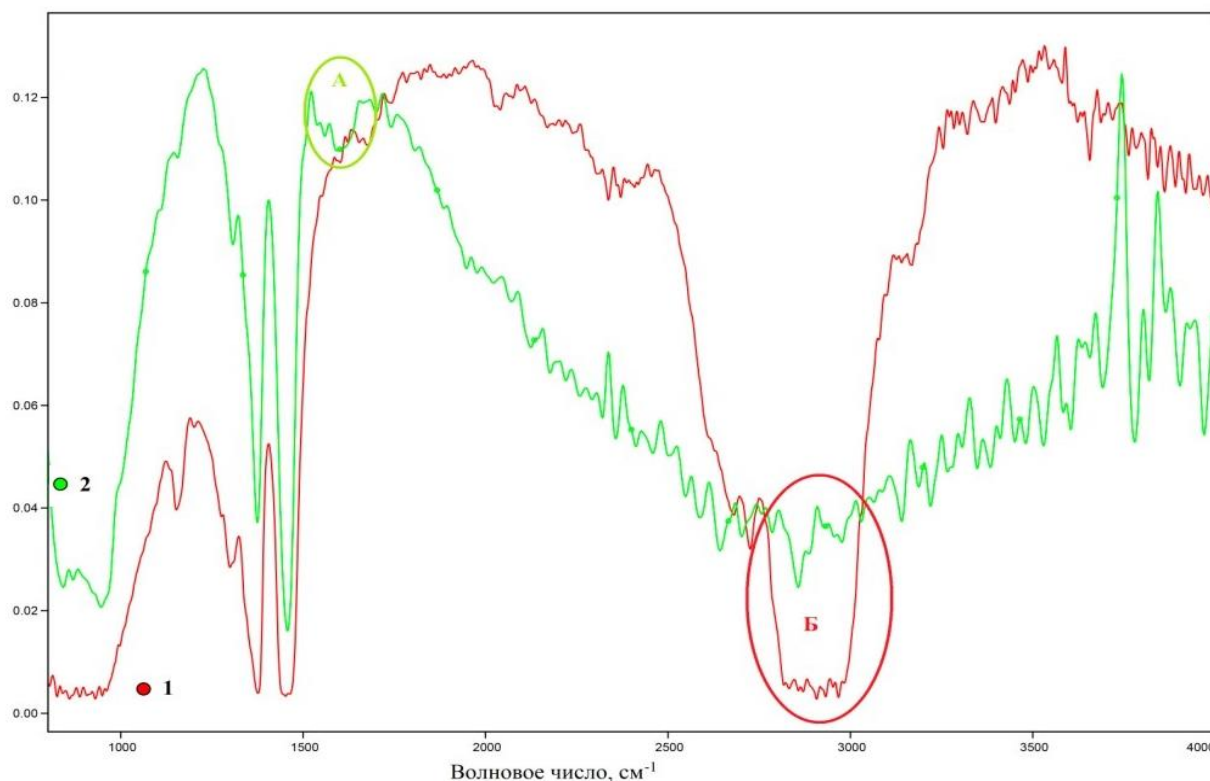


Рисунок 9 - ИК спектры ОР (1) и ПК (2)

Участок А 1500÷1700 см^{-1} доказывает, что на спектре продукта крекинга наблюдается пик соответствующий валентным колебаниям двойной углеродной связи C=C. При этом в ИК-спектре продукта больше не наблюдается пик при 2800÷3000 см^{-1} (Б), зафиксированный в исходном материале и отвечающий валентным колебаниям связи C-H.

Для определения возможности проведения совместной переработки отработанных резиновых покрышек с другими видами полимерных отходов был рассмотрен крекинг отходов полипропилена (ПП) - наиболее химически инертного представителя предельных углеводородов. Для повышения интенсивности реакционный процесс проводили при добавлении 5 масс.% воды (источник свободных радикалов в форме окислителя), увеличении температура процесса до 420°C и давления до 3,5 Мпа, время пребывания полимера в зоне реакции 520 секунд. Результаты термического анализа подтверждают увеличение количества летучих соединений в продукте, т.е. дробление полимерных молекул, также отмечается снижение температуры плавления у продукта после крекинга в сравнении с исходным ПП с 173°C до 143°C. Площадь зафиксированного пика на

кривой ионного тока, относящегося к выделению бензола ($m/z=78$) из исходного ПП и полученного технического продукта крекинга, больше в 11 раз.

С учетом вязкотекучих свойств полученные битумоподобные продукты могут смешиваться с битумами в широком интервале количественных соотношений в расплавленном состоянии. Возможность применения полученного продукта крекинга в качестве добавок к битумам с целью создания битумоминеральных смесей исследовалась по методикам ГОСТ11508-74 «Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком». По результатам проверки сцепления полученного продукта крекинга с поверхностью минерального материала битумоминеральная смесь признана выдержавшей испытание. Можно рекомендовать данный битумоподобный продукт для дальнейших расширенных исследований и испытаний в качестве добавки в битумы.

На основании проведенных экспериментальных исследований предложена универсальная принципиальная блок-схема технологии получения ячеистого силикатного гранулята из отходов кремнийсодержащих полимеров – силиконовых резин и рисовой шелухи и битумоподобных продуктов из отработанных автомобильных покрышек. Схема представлена на рисунке 10.

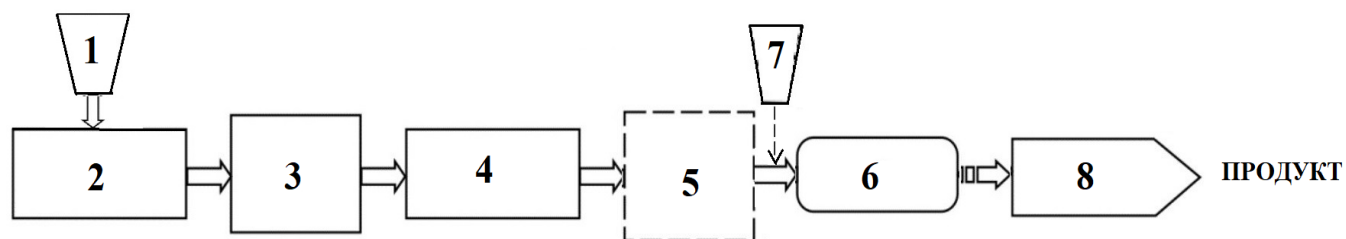


Рисунок 10 - Блок-схема переработки кремнийсодержащих полимерных отходов

1 – пункт сбора и хранения кремнийсодержащих полимерных отходов, в т. ч. отработанных покрышек; 2 – устройство предварительного измельчения отходов (100–150 мм); 3 — сепарация (в случае переработки шин 1-й этап), отделение от массы отходов металлического корда и иных непригодных для экструдера объектов.; 4 – измельчение материала (20–50 мм); 5 – камера сжигания для силиконовых резин и рисовой шелухи (теплота сжигания используется для нагрева и поддержания температуры в двухшнековом экструдере); 6 - двухшнековый экструдер для получения битумоподобного материала и ячеистого силикатного гранулята; 7 – аппарат для подготовки щелочного раствора (если это необходимо); 8 – устройства сбора и фасовки готового продукта.

Предложенная принципиальная блок-схема принята к проектированию на предприятии ООО «Промхимпермь». Утилизирована отработанная силиконовая резина, из зольного остатка получена опытная партия ячеистого силикатного гранулята.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены масштабы экологической техногенной нагрузки, формируемой отходами кремнийсодержащих полимеров и проблемы при ассимиляции таких материалов, изучен опыт, рассмотрены существующие технологии, обеспечивающие ее снижение. Обобщены данные литературных источников по термическим методам утилизации, в том числе полимерных материалов.

2. Определены закономерности протекания процессов термической деструкции кремнийсодержащих полимерных отходов при использовании их энергетического потенциала. Показано, что пиролиз и огневое окисление силиконовой резины и рисовой шелухи неэффективны вследствие малого содержания органической составляющей и значительного количества образующегося зольного остатка (20-50 масс.%). Доказано, что при утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов традиционными термическими методами структура экологической нагрузки состоит из загрязнения газообразными продуктами неполного окисления II и III классов опасности (альдегиды, кетоны, фураны и др.) и продуктами II и III классов опасности, содержащими гетероатомы (меркаптаны, оксиды азота, диоксид серы, следовые количества циана водорода и дициана), а также из образования коксовых и зольных остатков, масса которых может достигать до 50% массы исходных полимерных отходов.

3. Предложено использование кремнезема, образующегося при сжигании полимерных материалов, содержащих соединения кремния, для получения ячеистого строительного материала. Предложены: состав шихты, включающей золу после сжигания с содержанием углерода в количестве 0,5 масс.%, пропитанную по влагоемкости (масс.5%) 14,5 М раствора гидроксида натрия, а также температурные параметры процесса сушки (выдержка при 90°C в течение трех часов) и обжига (нагрев и выдержка при 780°C в течение часа). Определено, что энергетический потенциал от сжигания органической составляющей данных полимерных отходов может быть задействован при получении ячеистого силикатного материала

4. Предложено комплексное использование ресурсного потенциала кремнийсодержащих полимерных материалов, содержащих в своем составе гетероатомы, в частности отработанных автомобильных шин, для изготовления битумоподобного продукта методом экструзионного неокислительного крекинга. Разработан способ переработки отработанных автомобильных шин методом экструзионного крекинга с получением битумоподобного продукта, при температуре 320-420°C и давлении 2,5-3,5 МПа. Материал, полученный в результате крекинга, в соответствии с температурой перехода в жидкое состояние и адгезией к заполнителю может быть использован как добавка к битумам после проведения дополнительных испытаний. Предложенное решение соответствует принципам экономики замкнутого цикла и позволяет расширить сырьевую базу производства битумов.

5. Предложена принципиальная блок-схема переработки кремнийсодержащих полимеров (силиконовых резин и рисовой шелухи) в ячеистый силикатный гранулят, отработанных автомобильных покрышек в битумоподобный продукт. Схема принята к проектированию на предприятии ООО «Промхимпермь». Получена опытная партия ячеистого силикатного гранулята.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:

1. Glushankova I. Rice Hulls as a Renewable Complex Material Resource (Рисовая шелуха как возобновляемый комплексный материальный ресурс) / I. Glushankova, A. Ketov, M. Krasnovskikh, L. Rudakova and I. Vaisman // Resources. - 2018. – Vol. 7(2), №. 31 (**Web of Science, Scopus**).

2. Glushankova I. End of Life Tires as a Possible Source of Toxic Substances Emission in the Process of Combustion (Отработанные покрышки как возможный источник выбросов токсичных веществ в процессе горения) / I. Glushankova, A. Ketov, M. Krasnovskikh, L. Rudakova, I. Vaisman // Resources. – 2019. – Vol. 8, №. 113 (**Web of Science, Scopus**).

3. Босник В.Б. Перспективные направления получения битумоподобных материалов на основе отходов синтетических полимеров / В.Б. Босник, Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, М.П. Красновских, Л.В. Рудакова // Экология и промышленность России. - 2020. - Т. 24, № 5 - С. 34–39 (**GeoRef, Scopus**).

Прочие работы по теме диссертации:

4. Красновских М.П. К вопросу об опасности компонентов термической утилизации полимерных продуктов химических и нефтехимических отраслей промышленности в условиях урбанизированных территорий / М.П. Красновских // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. - 2020. - № 1 (37). - С. 107-125.

5. Красновских М.П. К вопросу использования ресурсного потенциала отработанных кремнийсодержащих полимеров / М.П. Красновских // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2020. - № 3-1 (72). - С. 45-48.