

УДК 661.183

Скарюкин А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Калинина Д.Д.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Скарюкин Алексей Сергеевич, генеральный директор «Агентства спортивной безопасности», Москва, Россия;
Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, e-mail: alvinist@yandex.ru;
Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии;
Калинина Дарья Дмитриевна, обучающийся кафедры промышленной экологии
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Отходы производства и потребления основных синтетических полимеров оценены как сырьё для производства углеродминеральных адсорбентов на основе двух марок силикагеля. Описан метод газофазного осаждения пиролитического углерода для их получения. Выявлены изменения пористой структуры зауглероженного силикагеля при пиролизе в интервале 200-700 °С и обсуждена их связь с видом полимерных отходов и способом контакта носителя с продуктами пиролиза.

Ключевые слова: углеродминеральные адсорбенты; силикагель; полимерные отходы; газофазное пиролитическое осаждение

PRODUCTION AND PROPERTIES OF CARBON-MINERAL ADSORBENTS BASED ON SILICA GEL AND POLYMER WASTES

Skaryukin A.S., Nistratov A.V., Klushin V.N., Kalinina D.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Wastes of production and consumption of major synthetic polymers are evaluated as a raw material for production of carbon-mineral adsorbents on basis of two types of silica gel. The method of gas-phase deposition of pyrolytic carbon is described. Changes of porous structure of carbon-covered silica gel when pyrolyzed in range of 200-700 °C are revealed, and their correlation with kind of polymer waste and way of contact of carrier with pyrolysis products is discussed.

Keywords: carbon-mineral adsorbents; silica gel; polymer waste; gas-phase chemical deposition

По данным Росприроднадзора [1] ежегодно в России образуется порядка 35-40 млн. тонн твердых бытовых отходов, и практически весь этот объем размещается на полигонах ТКО, санкционированных и не санкционированных свалках, и только 4-5% утилизируется иными способами из-за отсутствия как необходимой инфраструктуры, так и самих предприятий – переработчиков. В их составе ежегодно образуется около 700 тыс. тонн отходов синтетических полимеров (рис. 1), пригодных для переработки и использования в качестве вторичных материальных ресурсов. При средней стоимости чистых сортированных отходов в 12-13 руб./кг потенциальный объем российского рынка полимерных отходов составляет 8,75 млрд. руб.

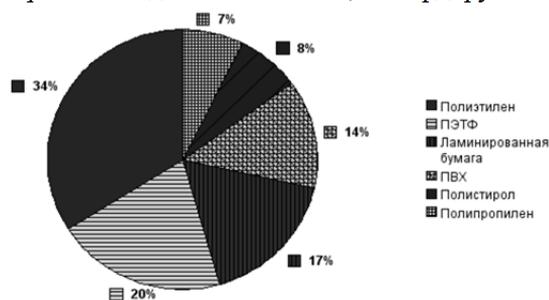


Рис. 1. Структура пластиковых отходов по материалам, % (источник: НИЦПУРО)

Отрасль переработки полимеров в России стабильно развивается. Поскольку цены на первичное сырьё постоянно растут, все больший объём спроса приходится на вторсырьё, причем в некоторых изделиях доля вторичного материала в смеси может достигать 50 %. Развитию рециклинга этих отходов способствует и другая причина: стоимость обработки и уничтожения отходов пластмасс примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных и почти в три раза – на уничтожение бытовых отходов.

Рецикл полимерных отходов возможен по нескольким направлениям: механическая, химическая, термическая переработка (сжигание и пиролиз). Несмотря на приоритет первого из них как наиболее выгодного сжигание и пиролиз также целесообразны для неоднородных и загрязнённых полимерных отходов. В отличие от сжигания пиролиз позволяет получать из таких отходов ещё и жидкое топливо. Преобладающие полимерные материалы относятся к термопластичным, не образующим твёрдого остатка при полном термическом разложении. В случае пиролиза других материалов углеродный остаток может служить источником технического углерода или углеродным адсорбентом, повышая рентабельность данной технологии.

Возможность получения композиционных адсорбентов из органических отходов обеспечивает метод ГФХО – пиролиз полимера, сопровождающийся «газофазным физико-химическим осаждением» и карбонизацией его продуктов (пиролитического углерода) на минеральных носителях – силикагелях, глинах, цеолитах [2]. Продуктом такого превращения могут являться гранулированные углеродминеральные адсорбенты (УМА) [3].

В настоящей работе источником пироуглерода выступали 5 распространённых видов полимеров, а носителем – гранулированные мелкопористый

(КСМГ) и крупнопористый силикагели (КСКГ) (табл. 1) Образцы УМА синтезировали, помещая носитель в закрытый с одной стороны трубчатый реактор над или под слоем полимера и проводя нагревание со скоростью 10 °С /мин до 700 °С с выдержкой в течении 1 часа. Термообработку проводили со сбором и взвешиванием целевого и побочных продуктов. Массовое отношение полимер : силикагель = 1 : 0,5 было выявлено в [2] как благоприятное для развития пористой структуры УМА. При прочих равных условиях в опытах оценивали влияние направления потока продуктов разложения полимеров на выход и свойства УМА.

Таблица 1. Выходы продуктов для полимерных отходов и силикагеля КСМГ

Полимер и направление потока	Выход продуктов, %		
	от массы полимера		от массы силикагеля
	газ	конденсат	твёрдый продукт (УМА)
Полиуретан ↑ / ↓	76,6 / 45,8	23,4 / 54,2	97,3 / 105,2
Полиэтилен ↑	100	0	99,3
Полиэтилентерефталат ↑ / ↓	98,8 / 98,2	1,2 / 1,8	95,7 / 105,9
Полипропилен ↑	99,2	0,8	100
Полистирол ↑ / ↓	72,3 / 97	27,7 / 3	97,6 / 113,6

Направление потока парогазовых продуктов пиролиза в вертикальном 2-слойном реакторе оказало влияние как на их соотношение (табл. 1), так и на осаждение на носителе. Надо отметить, что образование пироуглерода происходило по всему объёму зёрен силикагеля (чёрные снаружи и на сколе частицы) и фиксировалось по увеличению его массы. Но для носителя КСМГ характерна потеря массы при нагревании вследствие дегидратации, достигающая 4,7 %. Вследствие комбинации двух процессов в восходящем потоке продуктов пиролиза наблюдалась убыль массы УМА, в нисходящем – увеличение по сравнению с исходным силикагелем. Сравнение выходов УМА показывает, что нисходящий поток (слой силикагеля под слоем полимера) благоприятен для осаждения как летучих, так и жидких продуктов пиролиза. Однако получение УМА на основе легкоплавких полиэтилена и полипропилена, стекающих на дно реактора, возможно только в восходящем потоке.

Изменения пористой структуры силикагеля при нагревании на воздухе отражены на рис. 2 в виде объёмов пор, сорбирующих вещества с различным размером молекул: $H_2O < C_6H_6 < CCl_4$, а также суммарного объёма пор по воде.

Из этих данных следует, что нагревание КСМГ выше 250 °С сопровождается деградацией микро- и мезопор (исключение – некоторый рост при 400 °С), хотя потеря массы за счёт дегидратации незначительна. Для КСКГ с изначально более развитой пористой структурой, наоборот, характерно её сохранение при нагревании до 700 °С, следовательно, он более перспективен как основа для получения УМА.

Оценку пористой структуры полученных УМА (табл. 2) по названным веществам (объёмы микро- и мезопор) характеризует их способность к адсорбции водяного пара и летучих органических соединений из газовой фазы.

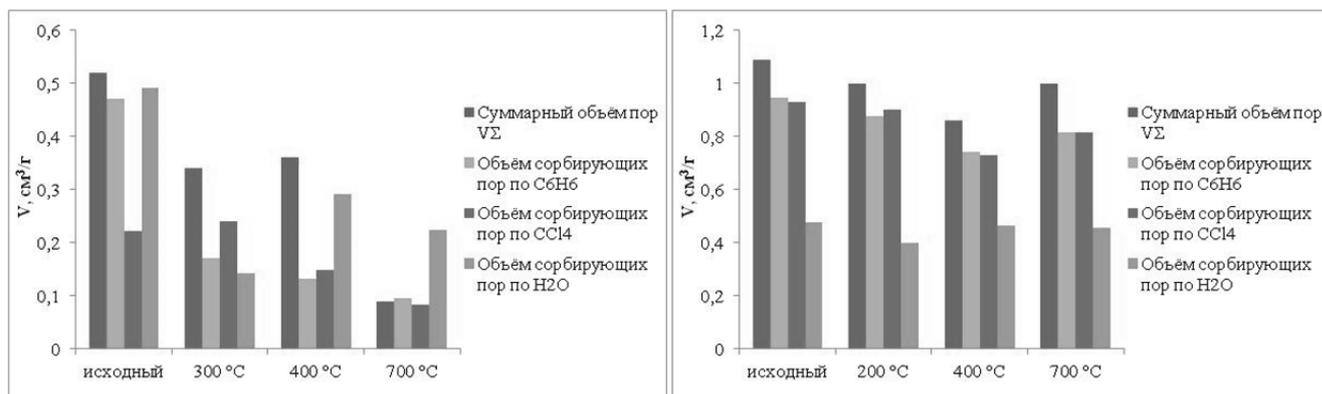


Рис. 2. Показатели пористой структуры силикагелей КСМГ (слева) и КСКГ (справа)

Таблица 2. Показатели пористой структуры углеродминеральных адсорбентов

Образец УМА и направление потока	Суммарный объём пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объём сорбирующих пор ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам		
		C_6H_6	CCl_4	H_2O
<i>КСМГ</i>	0,521	0,47	0,222	0,491
с полиуретаном ↑	0,189	0,115	0,108	0,135
с полиуретаном ↓	0,27	0,21	0,248	0,218
с полиэтиленом ↑	0,27	0,25	0,206	0,255
с полиэтилен-терефталатом ↑	0,136	0,143	0,143	0,159
с полиэтилен-терефталатом ↓	разрушен	0,25	0,246	0,274
с полипропиленом ↑	0,309	0,222	0,201	0,374
с полипропиленом ↑ 400 °С	0,374	0,364	0,142	0,345
с полистиролом ↑	0,188	0,085	0,131	0,224
с полистиролом ↓	0,245	0,255	0,245	0,244
<i>КСКГ</i>	1,09	0,947	0,928	0,476
с полипропиленом ↑ 400 °С	1,05	0,897	0,83	0,65

Полученные УМА относятся к адсорбентам со смешанной пористой структурой, представленной субмикropорами (объём пор по воде), микро- и мезопорами (объём пор по бензолу и тетрахлорметану). Показатели всех образцов уступают таковым исходного силикагеля, но превышают значения для обработанного при 700 °С носителя (рис. 2), что указывает на формирование на его поверхности собственной углеродной структуры. Нисходящий поток продуктов разложения полимеров способствует их осаждению и карбонизации с получением более пористых адсорбентов, чем в восходящем потоке, причём образцы на основе разных по строению полимеров в одинаковых условиях имеют близкие свойства (табл. 2).

Выявлена определяющая роль структуры носителя в синтезе УМА: снижение температуры в зоне ГФХО до 400 °С (при температуре в зоне пиролиза полипропилена 700 °С) для КСМГ заметно увеличивает объём микропор, а для КСКГ приближает его к исходному. Температура ГФХО 300 °С уже не обеспечивает карбонизацию соединений на носителе, что проявляется в их смывании и окраске в воде. Крупнопористый силикагель благодаря своей термостабильности допускает переработку и при большей температуре с сохранением показателей.

Прочность при истирании композиционного адсорбента на основе, например, полипропилена, достигает 93 %, а зольность определяется содержанием в нём SiO_2 (>95 %). Оцененные показатели позволяют рекомендовать УМА, в

отличие от силикагелей, для очистки влажных газовых потоков от паров органических растворителей. В частности, УМА на основе КСКГ при поглощении смеси паров бензола и воды имеет равновесную ёмкость 0,826 г/г против 0,327 г/г для самого силикагеля.

Таким образом, утилизация различных полимерных отходов методом ГФХО по сравнению с пиролизом привлекательна не только частичным поглощением парогазовых продуктов, но и получением микро- и мезопористых углеродминеральных адсорбентов.

Список литературы

1. Малышевский А.Ф. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России. М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ. 2012. 47 с.
2. Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокомпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы. Дисс. к.х.н. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2009. 115 с.
3. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Сухов С.Д. Характеристика композиционных наноматериалов на основе минеральных носителей и полиуретановых отходов. Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27.11.2015. С. 153-154.