

УДК 661.183

Бу Ким Лонг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ В УГЛЕРОДНЫЕ АДРСОРБЕНТЫ

Бу Ким Лонг, стажёр кафедры промышленной экологии;
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;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Отходы производства угле- и органических пластиков охарактеризованы как сырьё для получения волокнистых углеродных адсорбентов. Изучено термическое разложение образцов в атмосферах азота и воздуха, выбраны рациональные температуры термообработки. Обсуждены показатели пористой структуры продуктов, полученных пиролизом и термоокислением отходов при 450-900 °С, по этим критериям выбраны материалы, наиболее пригодные для переработки в углеродные адсорбенты

Ключевые слова: отходы; полимерные композиционные материалы; пиролиз; термическое окисление; углеродные адсорбенты.

EVALUATION OF FEASIBILITY OF RECYCLING OF WASTE CARBON - AND ORGANIC PLASTICS INTO CARBON ADSORBENTS

Vu Kim Long, Nistratov A.V., Klushin V.N.
Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russia
125480, Moscow, Geroev Panfilovtsev, h. 20

Wastes of production of carbon- and organic plastics are characterized as raw materials for preparation of fibrous carbon adsorbents. Thermal decomposition of the samples in atmospheres of nitrogen and air is studied, rational temperature of heat treatment is selected. Indicators of porous structure of the products, obtained by pyrolysis and thermooxidation of wastes at 450-900 °C, are discussed, the most suitable materials for conversion to carbon adsorbents are selected by these criteria.

Keywords: waste; polymer composites; pyrolysis; thermal oxidation; carbon adsorbents.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно применяют во всех отраслях промышленности (строительство, транспортное машиностроение, транспортная инфраструктура, энергетика и др.) [1], а общий объём производства полимерных композиционных материалов в России к 2020 г. увеличится по прогнозу [2] до 118 тыс. т/год. В то же время доля их отходов, подлежащих плановой утилизации, составляет лишь 1-3 % от годового производства. С учётом их высокой химической стойкости и стоимости углеродных наполнителей (стоимость рубленого углеродного волокна 3-5,5 тыс. р./кг) проблема их утилизации носит как экологический, так и экономический характер.

Все способы утилизации армированных ПКМ (угле-, органических и стеклопластиков) объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), чтобы выделить армирующий наполнитель (волокно) с получением на выходе различных продуктов переработки. При сравнении возможных методов показано [2], что для максимального сохранения свойств каждого наполнителя предпочтителен свой метод утилизации. Например,

для углепластиков – это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – это пиролиз. Отмечено, что отходы органических пластиков, при нагревании которых наполнитель обычно разрушается вместе со связующим, возможно утилизировать методом пиролиза для получения активированного угля.

В настоящей работе термообработке подвергли ряд ПКМ (7 углепластиков и 2 органических пластика) российского производства, используемых в авиастроении (табл. 1). Они представляют собой сверхпрочные пластины либо нити (О-2) с малой влажностью, низкой зольностью и преобладанием в составе углерода, то есть идеальное сырьё для производства углеродных адсорбентов. Однако их предварительное дробление либо нарезка на фрагменты до 5 мм требуют высоких энергозатрат.

Изучение термического поведения охарактеризованных материалов в атмосферах азота и ограниченного доступа воздуха выявило температурные интервалы их интенсивного разложения: 300-410 °С для углепластиков и 360-500 °С для органических пластиков, причём атмосфера не оказывала влияния на начальном этапе превращения.

Таблица 1. Характеристика образцов угле- и органопластиков

Образец	Тип связующего	Тип ткани	Влажность, %	Зольность, %	Элементный состав, масс. %*		
					С	О	N
У-1	Эпоксидное	Однонаправленная	0,30	0,38	89,9	9,7	-
У-2	Эпоксивинилэфирное	Однонаправленная	0,66	6,5	91,6	8,4	-
У-3	Эпоксивинилэфирное	Плетёная	0,99	0,06	85,8	14,2	-
У-4	Полицианэфирное	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,45	2,2	91,5	8,5	-
У-5	Эпоксидное (с полисульфоном)	Равнопрочная	0,76	0,80	87,7	11,7	-
У-6	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,33	1,5	80,4	8,2	11,2
У-7	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная	0,44	2,2	86,6	12,6	-
О-1	Клеевое	Равнопрочная	1,4	0,13	80,4	18,4	-
О-2 препрег	Клеевое	Равнопрочная	1,1	6,5	72,0	16,5	11,0

* Оценка рентгенофлуоресцентным методом на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Однако потеря массы, свидетельствующая об изменении и состава, и структуры материалов и более выраженная на воздухе, продолжалась вплоть до 900 °С. При этом выход твёрдого остатка (по виду отдельных карбонизированных нитей) в инертной атмосфере составлял 18-54 масс. %. Некоторые сведения о термических превращениях компонентов углепластиков (углеродных волокон и эпоксидного связующего) содержатся в исследованиях [3, 4]. Следовательно, пиролиз либо окисление образцов рационально проводить до температуры 900 °С для завершения карбонизации и порообразования.

Показатели выхода и пористой структуры карбонизированных продуктов, полученных нагреванием в потоке азота со скоростью 10 °С/мин до 900 °С, отражены в табл. 2 в виде объёмов пор, сорбирующих пары веществ с различным размером молекул: H₂O < C₆H₆ < CCl₄, а также суммарного объёма пор, определённого по воде, активности по йоду и удельной поверхности по метиленовому голубому.

Необходимо отметить высокий выход продуктов карбонизации в виде чёрных несвязанных частиц либо волокон в зависимости от начальной структуры материалов. Оценка пористой структуры продуктов показывает неразвитость сорбирующих пор по «молекулярным щупам» на фоне заметного объёма макропор (трещин). Для этих материалов также характерны низкие показатели адсорбции примесей из растворов.

Альтернативная пиролизу термообработка ряда образцов (табл. 3) на воздухе относится к газовой активации кислородом, требующей более низких температур.

Из полученных данных следует, что активация кислородом углепластиков также не формирует новые поры, за исключением органопластиков. Именно кратковременная обработка при температуре 500 °С образца О-1 и при 700 °С образца О-2 развивает сорбирующие бензол микро- и мезопоры, хотя и на низком уровне. Варьирование температуры и времени окисления не позволяет улучшить этот показатель.

Таблица 2. Характеристика карбонизатов угле- и органопластиков (азот)

Образец	У-1*	У-2	У-3	У-4	У-5	У-6	У-7	О-1	О-2
Выход, % от массы образца	72	57,4	71,5	74,3	73,1	75,5	75,5	44	56,5
Объём сорбир. пор, см ³ /г									
по C ₆ H ₆ ,	0,009	0,041	0,033	0,059	0,054	0,032	0,022	0,024	0,023
по H ₂ O	0,045	0,020	0,008	0,028	0,044	0,027	0,008	0,087	0,065
по CCl ₄	0,066	0,053	0,003	0,022	0,053	0,031	0,002	0,016	0,028
Суммарная пористость по воде, см ³ /г	0,50	0,33	0,11	0,14	0,26	0,18	0,12	0,31	0,77
Удельная поверхность по метил. гол., м ² /г	15,7	3,6	2,3	2,7	4,1	2,9	2,1	3,3	3,3
Сорбционная активность по йоду, %	9,2	8,7	9,6	10,8	11,1	8,9	8,8	12,1	11,6

* Выдержка 30 мин при 900 °С.

Таблица 3. Характеристика карбонизатов угле- и органопластиков (воздух)

Образец	У-1			У-3			У-4			
	500 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С	500 °С 20 мин	700 °С	900 °С	
Температура и время обработки	500 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С	500 °С 20 мин	700 °С	900 °С	
Выход, % от массы образца	75,2	58,3	1,2	61,6	61,1	16,2	72	50	21,9	
Объём сорбирующих пор, см ³ /г										
по С ₆ Н ₆ ,	Сохраняется твёрдость	0,008	Догорает	0,021	0,024	0,047	Сохраняется твёрдость	0,046	0,051	
по Н ₂ О		0,009		0,005	0,004	0,007		0,002	0,026	
по ССl ₄		0,012		0,017	0,030	0,055		0,001	0,051	
Образец	О-1						О-2			
Температура и время обработки	450 °С	450 °С 10 мин	500 °С	500 °С 15 мин	600 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С
Выход, % от массы образца	75,7	70,9	73,7	35	7,9	3,4	Догорает	63,8	24,3	Догорает
Объём сорбир. пор, см ³ /г										
по С ₆ Н ₆ ,	0,014	0,036	0,141	0,075	0,029	0,044		0,048	0,145	
по Н ₂ О	0,044	0,063	0,069	0,096	0,051	0,040		0,100	0,095	
по ССl ₄	0,007	0,017	0,040	0,060	0,004	0,142	0,070	0,070		

Активация карбонизата О-1 водяным паром с расходом около 3 г/г активата при температуре 900 °С в течение 15 и 30 мин (табл. 4) предпринята с целью улучшения его показателей.

Таблица 4. Характеристика активатов органопластика О-1

Время активации, мин.	15	30
Выход, %	60,1	31,9
Объём сорбирующих пор, см ³ /г		
по С ₆ Н ₆ ,	0,112	0,208
по Н ₂ О	0,104	0,144
по ССl ₄	0,067	0,193

Сравнивая свойства активата с таковыми карбонизата, заключаем, что лишь при высоком обгаре (68 %) в структуре карбонизата появляются новые микро- и мезопоры. По ним он приближается к промышленно выпускаемым активным углям, однако в форме непрочных частиц.

Итоги оценки продуктов термообработки отходов угле- и органопластиков приводят к следующим заключениям. Во-первых, обоснованная термографически переработка этих материалов позволяет удалять связующее с получением волокон наполнителей со сравнительно высоким выходом. Механические свойства этих вторичных волокон, определяющие их ценность, нуждаются в проверке. Во-вторых, пиролиз и парогазовая активация

углепластиков в вышеуказанных условиях не обеспечивают развитие их пористой структуры и целесообразны лишь для испытанных органопластиков. В-третьих, задача получения качественных углеродных адсорбентов из органопластиков требует привлечения иных методов активации, в частности, с использованием кислот, щелочей либо солей цинка.

Список литературы

- Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов. Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 6 (24). С. 69-74.
- Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 8. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2016).
- Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов: Сборник статей. М.: Наука, 1966. С. 38-39.
- Захаров А.К. и др. К вопросу о кинетике процесса термического разложения углепластиков. Химия и технология углеродистых материалов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1979. Вып. 105-й. С. 101-102.