

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

**«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

**ФАКУЛЬТЕТ НЕФТЕГАЗОХИМИИ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
кафедра технологии переработки пластмасс**

Доклад:

**«Химическая переработка полимерных отходов: деполимеризация, гидролиз,
гликолиз, метанолиз, твердофазная поликонденсация»**

Преподаватель:

Чалая Н. М.

Обучающийся группы:
МП-21В

Ильина С. О.

Введение



В течение последних десятилетий, увеличение населения во всем мире привело к значительному увеличению потребления полимеров. Так как продолжительность жизни пластмассовых изделий очень мал (40% из них имеют продолжительность жизни меньше, чем один месяц) и полимерные материалы сохраняются в течение длительного времени, существующий поток отходов создает серьезную экологическую проблему.

Во многих странах захоронение отходов сильно ограничено или запрещено, поэтому необходимо прилагать значительные усилия по решению проблемы возрастающих объемов мусора.

Восстановление материалов посредством химической переработки выдает продукт в виде мономеров, из которых получается новое полимерное сырье, а также химические вещества и топливо. Это позволяет сократить использование природных ресурсов, снизить выбросы в окружающую среду, уменьшить потребление энергии и, кроме того, дает экономическую выгоду. Однако этот метод требует привлечения значительных ресурсов и специального оборудования.

Химическая переработка



К химической переработке можно отнести любую технологию, которая использует управляемые химические реакции. Она включает также контролируемые реакции, ведущие к восстановлению полимера и химической модификации, такие как реакционная экструзия данного полимера с подходящим удлинителем цепей или другим полимером. Из химической переработки исключается биодеструкция и сжигание, что ограничивает ее теми процессами, которые экономически выгодны.

Для переработки полимерных отходов применяется ряд химических методов:

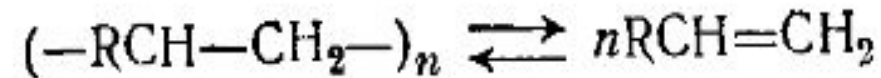
- пиролиз
- гидролиз;
- гликолиз;
- метанолиз, которые являются разновидностями деполимеризации.

- твердофазная поликонденсация.

Деполимеризация



Деполимеризация — реакция отрыва мономеров от цепи макромолекулы, процесс обратный полимеризации. Иными словами, это процесс превращения полимера в мономер или смесь мономеров.



Склонность полимеров к деполимеризации определяется их предельной температурой, когда скорости реакций роста и отрыва мономера от цепи становятся равными, поэтому выше этой температуры полимеризация протекать не может. При этой температуре энтальпия полимеризации равна росту энтропии при деполимеризации.

| Полимер | Предельная температура (°C) | Мономер |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| полиэтилен | 610 | $CH_2=CH_2$ |
| полиизобутилен | 175 | $CH_2=CMe_2$ |
| полиизопрен | 466 | $CH_2=C(Me)CH=CH_2$ |
| полиметилметакрилат | 198 | $CH_2=C(Me)CO_2Me$ |
| полистирол | 395 | $PhCH=CH_2$ |
| политетрафторэтилен | 1100 | $CF_2=CF_2$ |

Значения предельных температур для некоторых органических полимеров

Низкотемпературный пиролиз



Пиролиз – процесс термического разложения соединений. Он происходит при очень высоких температурах и без доступа кислорода. В результате получаются простые вещества:

- газ,
- смола,
- водный раствор,
- твёрдый осадок.

Катализатор снижает температуру реакции трансформации с примерно 800°C до температуры в диапазоне от 400° до 500°C в зависимости от исходного материала.

При этом отсутствует горение, поэтому технология не производит вредных выбросов в атмосферу и не оказывает негативного влияния на окружающую среду.

Низкотемпературный способ пиролиза применяется для уже сортированных отходов. Он не подойдёт для смешанного мусора, в котором присутствуют диоксины. Для пиролиза при низких температурах, сырьё нужно также просушить.

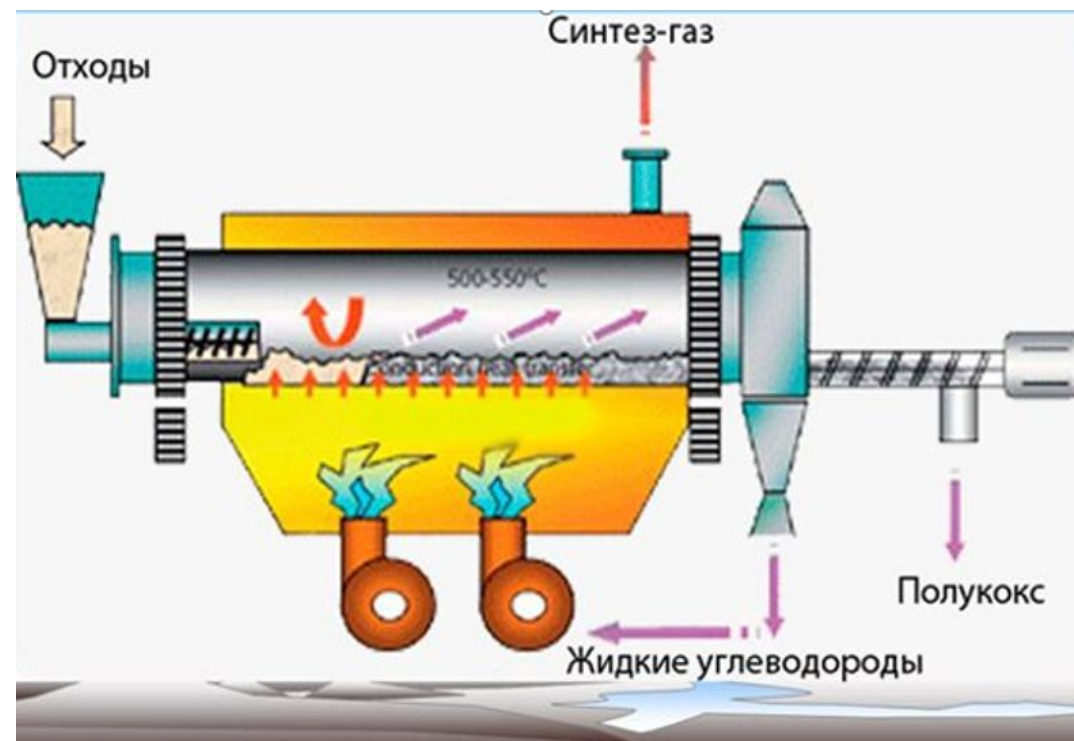


Схема низкотемпературного пиролиза

Высокотемпературный пиролиз



Высокотемпературный пиролиз протекает при температуре выше 900 градусов. Отходы также распадаются на газ, пиролизное масло и полукокс.

Установки для высокотемпературного метода требовательны только к размеру исходного сырья, т.е. подходят только некрупные отходы. Для того чтобы запустить процесс, мусор нужно сортировать на крупные и мелкие фракции. Крупные фракции после сортировки дробят и также загружают в установку. Сушка происходит непосредственно в реакторе, а на выходе получается остаток, свободный от диоксинов и тяжёлых металлов.

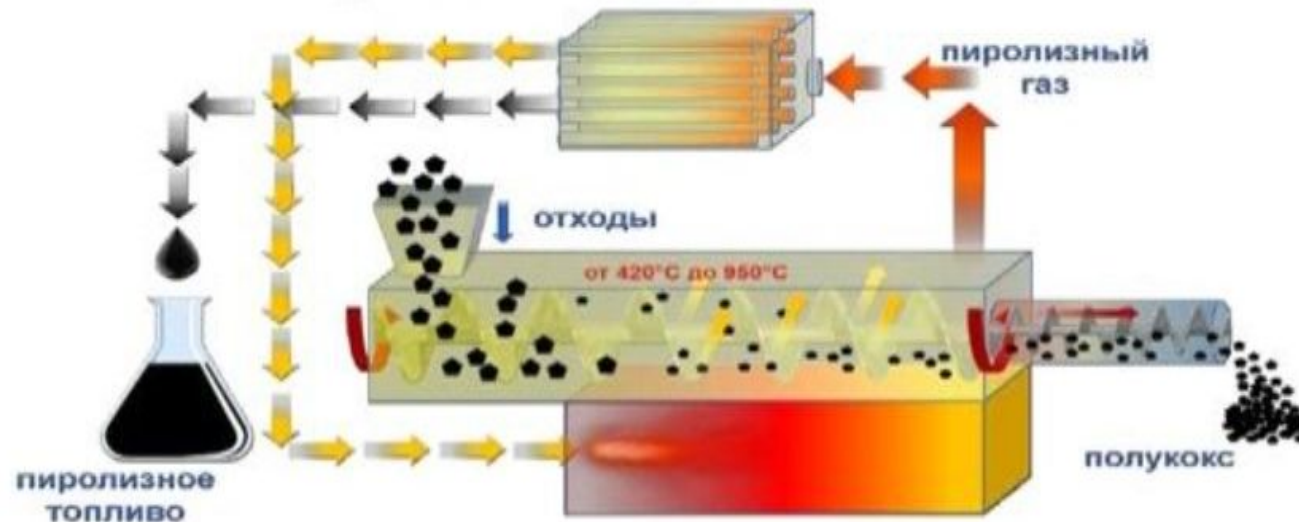


Схема высокотемпературного пиролиза

Преимущества и недостатки пиролиза



Преимущества:

- При утилизации отходов не загрязняется воздух.
- Пиролизные установки безопасны для населённых пунктов.
- В качестве сырья для пиролиза могут выступать твёрдые бытовые отходы с полигонов. Технология позволяет переработать даже автомобильные покрышки и органическое сырьё.
- Продукты пиролиза можно использовать в качестве топлива.
- Осадок (золу) можно захоронить, или использовать в строительстве, поскольку она не содержит неокисленный углерод.

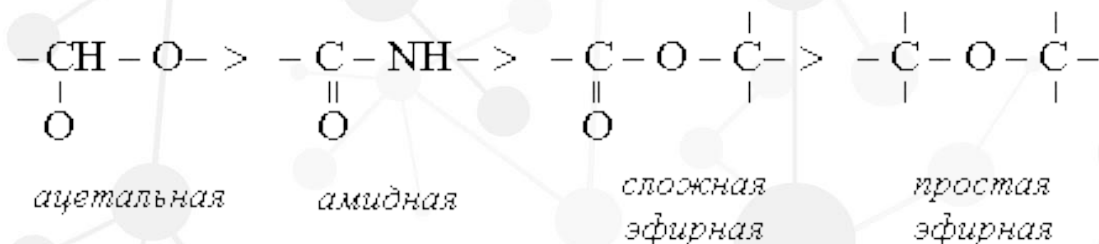
Недостатки :

- При низкотемпературном пиролизе не происходит полного распада диоксинов, а тяжёлые металлы не выплавляются.
- Пиролизные установки дорогие и сложные в обслуживании.
- Низкотемпературные установки требуют большого количества рабочих.

Гидролиз



Гидролиз - это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связи. По степени подверженности гидролизу эти связи располагаются в следующий ряд:



Полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными реагентами. На практике только ПЭТФ подвергается вторичной переработке ввиду простоты сбора и огромного количества использованных мусора.

Гидролиз ПЭТФ

Гидролизный способ переработки – расщепление пластмассовых отходов водно-кислотными растворами при воздействии катализаторов под влиянием большой температуры. Измельченное вторсырье попадает в специальный вакуумный реактор, где происходит химический процесс. Гидролизный способ считается довольно энергозатратным в результате существенного расхода воды и большой длительности производственного процесса. Преимущество подобного метода заключается в низких требованиях к очищению и сортировке отходов.

Недостатки методов гидролиза ПЭТФ:

- Высокая стоимость процесса, связанная с трудностями очистки ТФК до нужного качества (требуется многократная перекристаллизация).
- Серная кислота растворяет также бумагу и некоторые пигменты, при этом получают побочные продукты, которые трудно отделить.
- Образование больших количеств осадков сульфатов натрия, для которого нужны рынки сбыта.
- Большая длительность процесса по сравнению с гликолизом и метанолизом.

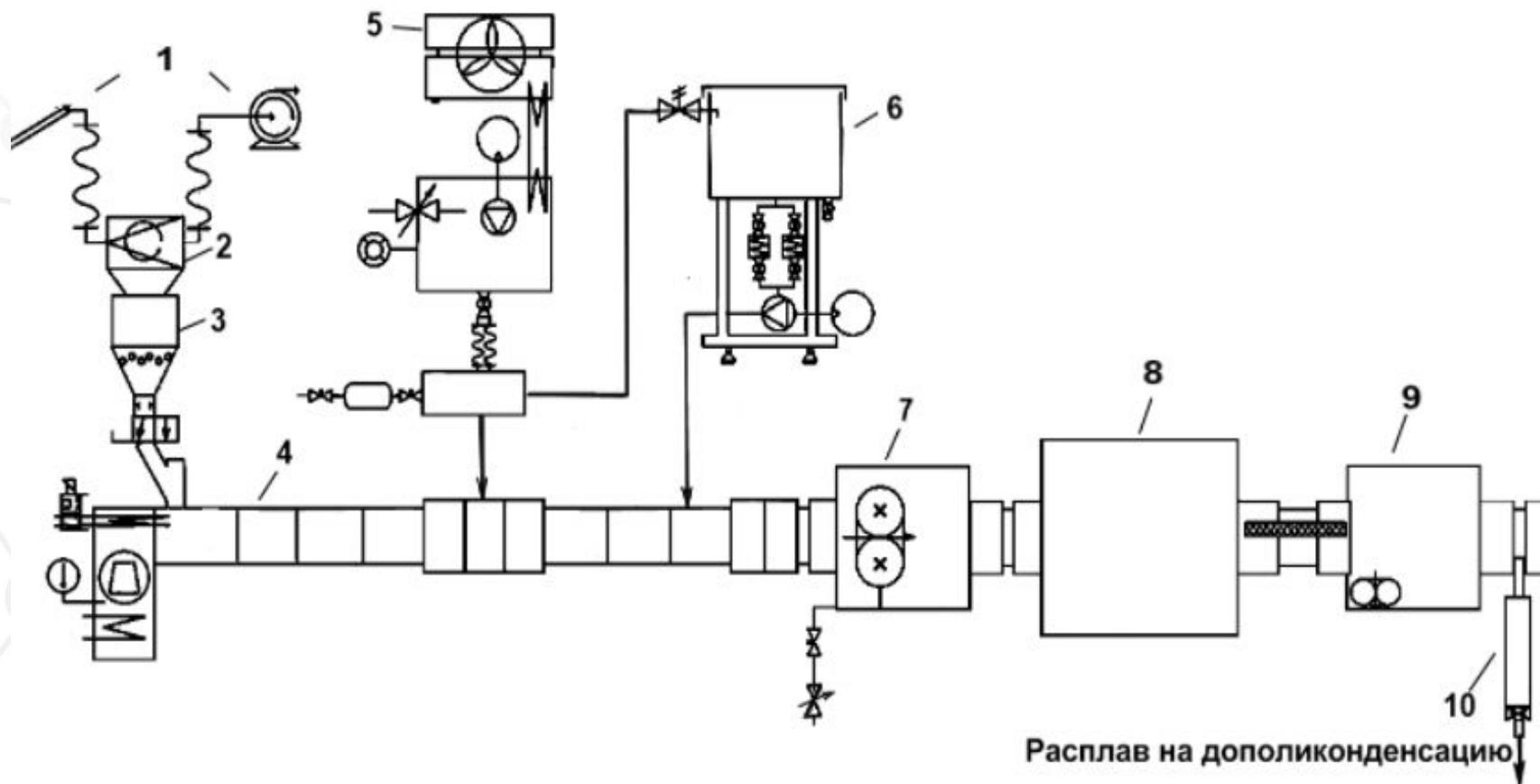
Гидролиз ПЭТФ



ПЭТФ деполимеризуется до терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля (ЭГ). Гидролиз не используют для получения пищевых сортов ПЭТФ в связи с высокими затратами на очистку вторичной ТФК. Гидролизом можно обрабатывать ПЭТФ, содержащий до 40% загрязнений.

- **Кислотный гидролиз** - может быть катализирован серной или азотной кислотой. ТФК отделяется от непрореагировавшего ПЭТФ путем растворения в аммиаке. Процесс происходит в интервале температур от 70 до 100°C при атмосферном давлении в течение 72 ч, при этом одновременно ЭГ частично окисляется азотной кислотой до щавелевой кислоты.
- **Нейтральный гидролиз** - расщепление ПЭТФ может быть проведено водой при температуре выше температуры плавления ПЭТФ. Процесс проводят в автоклаве при высоком давлении и большом избытке воды. Процесс можно провести за два часа при 265°C. Катализаторы — ацетата цинка или натрия.
- **Щелочной гидролиз.** В качестве катализатора используется раствор NaOH. Технология реализована на опытных предприятиях в США (UnPET) и Франции (RECORPET). Основным преимуществом этого процесса является возможность перерабатывать сильно загрязненный ПЭТФ. В раствор NaOH добавляют крошку ПЭТФ и ведут реакцию под вакуумом при 150°C с одновременной отгонкой этиленгликоля. Получаемая динатриевая соль ТФК разбавляется водой, очищается, а затем при обработке серной кислотой при 100°C и атмосферном давлении из раствора осаждается ТФК, которая фильтруется, промывается и высушивается. Выход ТФК – почти 100%.

Способ рециклинга отходов ПЭТ с использованием приема их частичного гликолиза



Технологическая схема деполимеризации полиэфирных отходов:

1 – узел загрузки сырья, 2 – металлоотделитель, 3 – бункер-питатель экструдера, 4 – экструдер, 5 – узел вакуумирования, 6 – узел дозирования этиленгликоля, 7 – повысительный насос, 8 – фильтр расплава, 9 – статический смеситель, 10 – линия подачи продукта на дополиконденсацию.

Гибридный процесс, совмещающий гидролиз с гликолизом

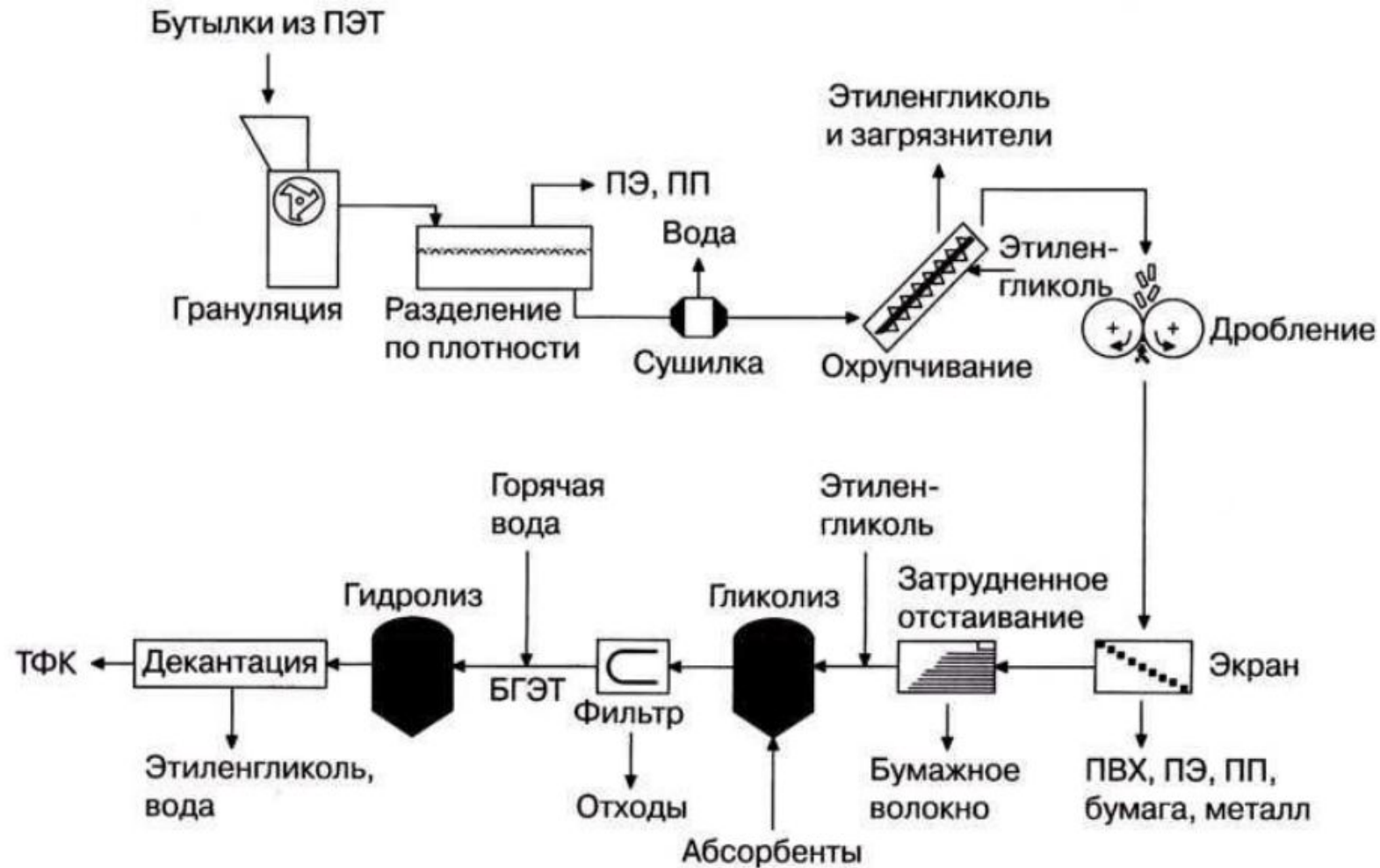


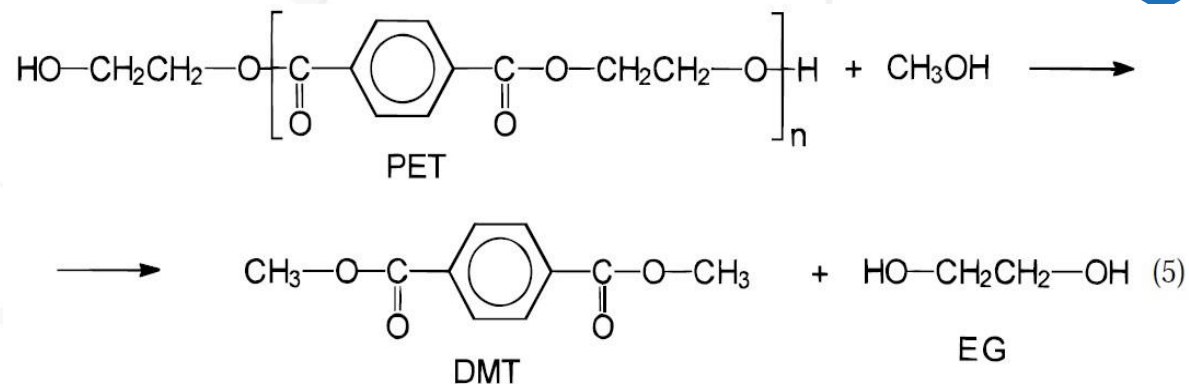
Схема гибридного процесса гликолиза-гидролиза Renew (Innovations in PET)

Метанолиз



Метанолиз - деградация ПЭТФ метанолом. Основными продуктами метанолиза ПЭТФ являются диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ).

Для данного метода необходимо тщательно сортировать и очищать сырье.



Преимущества метанолиза ПЭТФ:

- лёгкость очистки ДМФ;
- качество вторичного ДМФ сопоставимо с качеством ДМФ, полученного из первичного сырья;
- метанол и ЭГ легко регенерируются и могут быть использованы в рецикле.

Недостатки:

- метанолиз дороже, чем гликолиз, однако возможность использовать сырье большей засоренности может компенсировать более высокую стоимость переработки;
- продукты метанолиза помимо ДМТ могут содержать примеси гликолей, спиртов и производных фталевой кислоты, разделение которых значительно удорожает процесс;
- наличие воды в отходах ПЭТФ может нарушить течение метанолиза и затруднить разделение продуктов за счет отравления катализаторов, нарушения растворимости продуктов;
- стоимость ДМТ, полученного метанолизом ПЭТФ, вдвое выше, чем у исходного ДМТ.

Непрерывный способ метанолиза

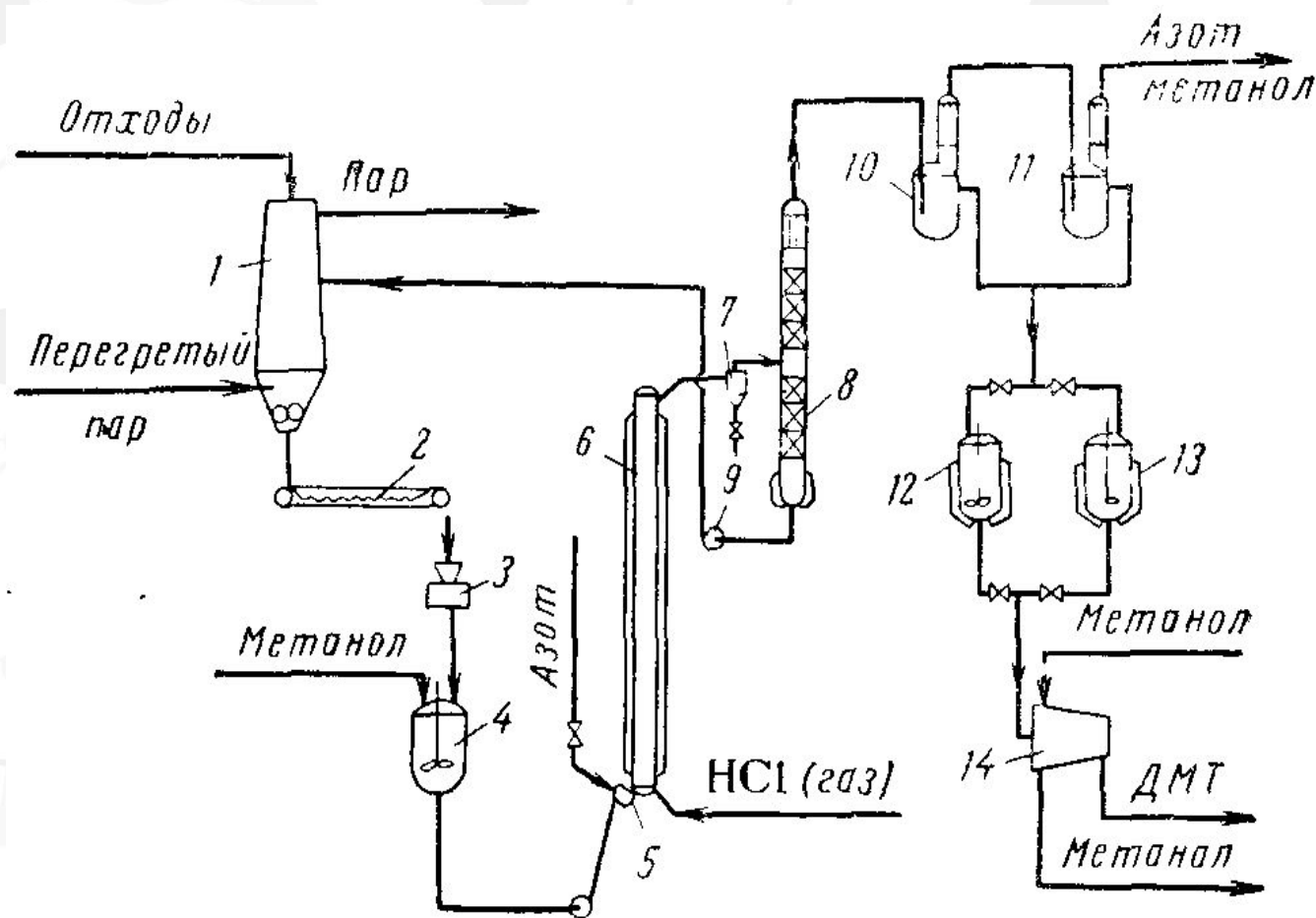


Схема регенерации диметилтерефталата по патенту фирмы «Глянцштофф» (ФРГ):

- 1 — реактор гидролиза; 2 — лента; 3 — мельница; 4 — суспензатор; 5 — форсунка; 6 — колонна метилирования; 7 — сепаратор; 8 — разделительная колонна; 9 — насос; 10, 11 — аппараты охлаждения конденсата; 12, 13 — кристаллизаторы; 14 — центрифуга.

Твердофазная поликонденсация



Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярного соединения, протекающий по механизму замещения, сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта.

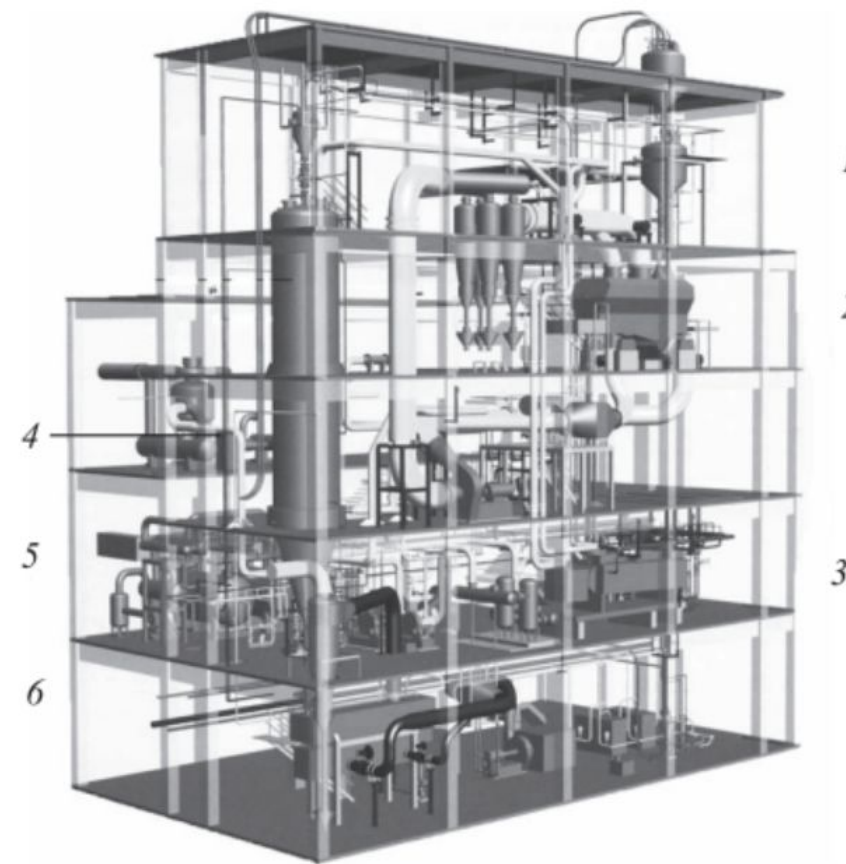
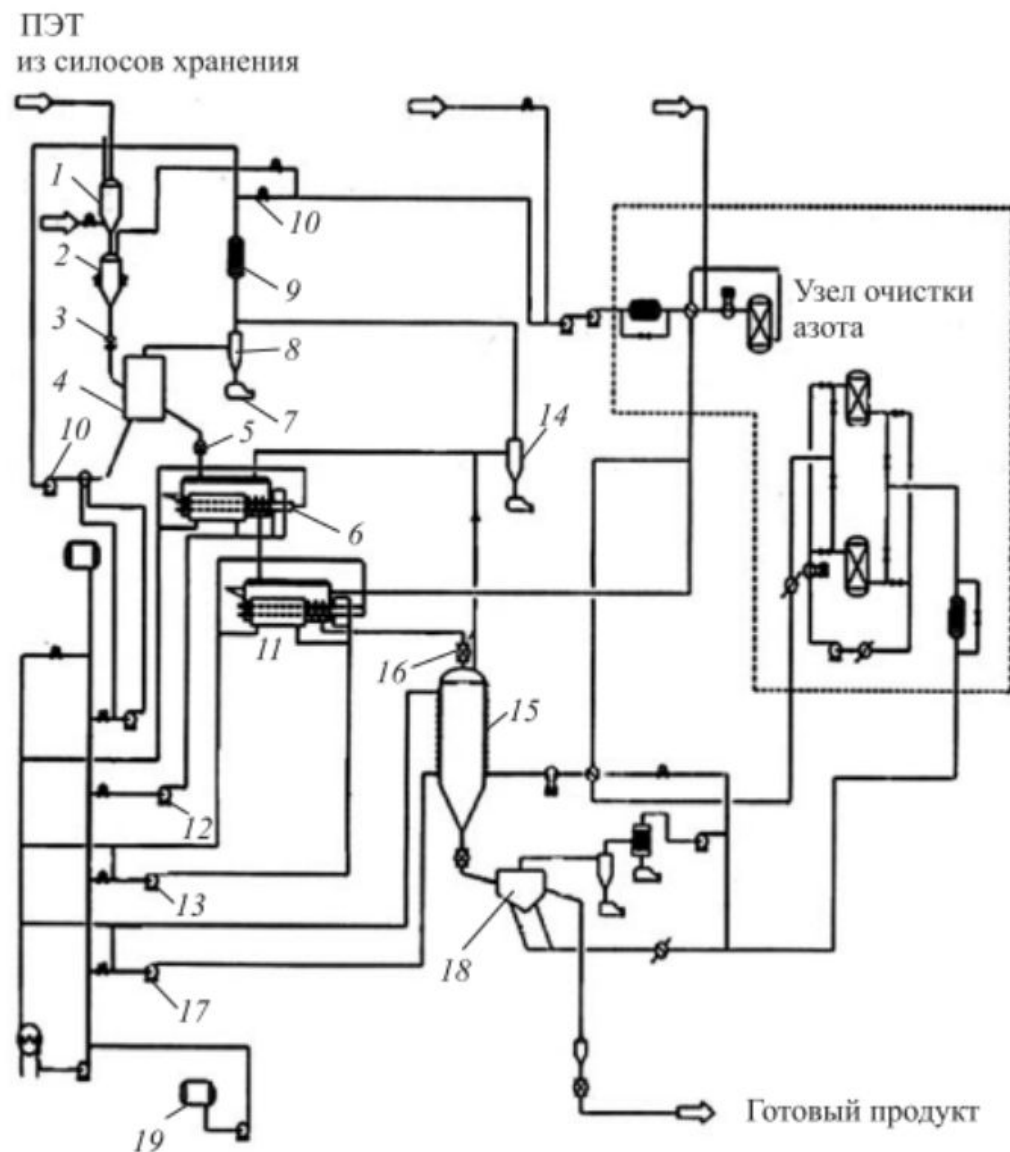
Твердофазная поликонденсация - способ проведения поликонденсации, когда мономеры или олигомеры находятся в кристаллическом или стеклообразном состоянии и образуется твердый полимер.

Разновидности твердофазной поликонденсации:

- **собственно поликонденсация в твердой фазе**, т.е. при температурах ниже температуры плавления, как мономеров, так и полимера.
- **поликонденсация олигомеров в твердой фазе**, т. е. при температурах выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры размягчения полимера.
- **трехмерная поликонденсация** - реакционноспособные концы макромолекул оказываются малоподвижными, вследствие закрепления их в жесткой трехмерной полимерной сетке.
- **реакционное формование** - поликонденсация, протекающая в твердых смесях, которым придана форма будущего изделия.

При поликонденсации олигомеров процесс протекает в две стадии. В начале поликонденсации в расплаве или растворе получают низкомолекулярные полимеры-олигомеры (преполимеры, форполимеры). Дальнейшую их поликонденсацию проводят уже в самой твердой фазе. В качестве катализатора используются различные соединения титана, оксид цинка, ацетат цинка и ацетат марганца.

Установка SSP твердофазной дополиконденсации фирмы Sinco



Общий вид установки SSP: 1 – станция приема гранулята; 2 – отделение первой кристаллизации; 3 – отделение второй кристаллизации; 4 – стадия твердофазной дополиконденсации; 5 – система очистки азота; 6 – система охлаждения гранулята

Преимущества и недостатки химической переработки



Преимущества:

- меньшая потребность в сортировке сырьевых материалов по сравнению с механической переработкой;
- можно использовать отходы из смеси полимеров с восстановлением ценных продуктов из одного или более компонентов смеси;
- продукты повторной переработки легко вновь вводятся в производственный цикл;
- химическая переработка может производиться в отношении реактопластов;
- химическая переработка сохраняет большую часть ценного содержания отходов, чем сжигание;

Недостатки:

- необходимость использования дорогостоящих материалов при использовании сильных кислот или щелочей, высоких температур;
- высокая стоимость операций для восстановления мономера, для рециклинга воды, растворителей и реактивов, очистки от побочных продуктов;
- химические заводы должны быть большими, чтобы снизить эксплуатационные расходы, обеспечение отходами постоянного качества потребует высоких затрат на их сбор;
- мономеры и полезные олигомеры могут быть получены только из ограниченного набора полимеров.



Спасибо за внимание