**ВВЕДЕНИЕ**

На основе поливинилхлорида (ПВХ) получают более 3000 видов композиционных материалов и изделий, используемых в электротехнической, лёгкой, пищевой, автомобильной промышленности, машиностроении, судостроении, при производстве стройматериалов, медицинского оборудования и т.д., что обусловлено его уникальными физико-механическими, диэлектрическими и другими эксплуатационными свойствами.

Однако в настоящее время применение ПВХ постепенно ограничивается, что связано, прежде всего, с экологическими проблемами, возникающими при эксплуатации изделий, их утилизации и вторичной переработке. При старении полимеров на основе ПВХ наряду с потерей физико-механических свойств наблюдается негативное воздействие на окружающую среду и человека, обусловленное процессами дегидрохлорирования ПВХ, усиливающимися при температуре 50 — 80 °С (образуются высокотоксичные хлорсодержащие полиароматические соединения).

**Глава 1. УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ**

В настоящее время существуют следующие пути полезного использования вторичного полимерного сырья:

- сжигание с целью получения энергии;

- термическое разложение (пиролиз, деструкция, разложение до исходных мономеров и др.);

- повторное использование;

- вторичная переработка.

Сжигание отходов в мусоросжигательных печах не является рентабельным способом утилизации, поскольку предполагает предварительную сортировку мусора. При сжигании происходит безвозвратная потеря ценного химического сырья и загрязнение окружающей среды вредными веществами дымовых газов.

Значительное место в утилизации вторичного полимерного сырья уделяется термическому разложению как способу преобразования ВПС в низкомолекулярные соединения. Важное место среди них принадлежит пиролизу. *Пиролиз* - это термическое разложение органических веществ с целью получения полезных продуктов. При более низких температурах (до 600°С) образуются в основном жидкие продукты, а выше 600°С - газообразные, вплоть до технического углерода.

Пиролиз ПВХ с добавлением отходов ПЭ, ПП и ПС при Т=350°С и давлении до 30 атм в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса и при обработке смеси водородом позволяет получать много ценных химических продуктов с выходом до 45%, таких, как бензол, толуол, пропан, кумол, альфа-метилстирол и др., а также хлористый водород, метан, этан, пропан. Несмотря на ряд недостатков, пиролиз, в отличие от процессов сжигания ГБО, дает возможность получения промышленных продуктов, используемых для дальнейшей переработки.

Еще одним способом трансформации вторичного полимерного сырья является *каталитический термолиз*, который предусматривает применение более низких температур. В некоторых случаях щадящие режимы позволяют получать мономеры, например, при термолизе ПЭТФ, ПС и др. Получаемые мономеры могут быть использованы в качестве сырья при проведение процессов полимеризации и поликонденсации. В США из использованных ПЭТФ-бутылок получают дефицитные мономеры - диметилтерефталат и этиленгликоль, которые вновь используются для синтеза ПЭТФ заданной молекулярной массы и структуры, необходимой для производства бутылок.

Наиболее предпочтительными способами утилизации вторичного полимерного сырья с экономической и экологической точек зрения представляется повторное использование и вторичная переработка в новые виды материалов и изделий.

*Повторное применение* предполагает возвращение в производственный цикл использованной упаковки после ее сбора и соответствующей обработки (мойки, сушки и др. операций), а также получения разрешения санитарных органов на ее повторное применение при непосредственном контакте с пищевыми продуктами. Этот путь пригоден, главным образом, для бутылочной тары из ПЭТФ.

Вторичная переработка отходов получила широкое распространение во многих странах мира. Этим путем смешанные отходы из полимерных материалов могут перерабатываться в изделия различного назначения (строительные панели, декоративные материалы и т.п.). В США, где особенно велико использование полиэтилентерефталатной тары, принята и реализуется национальная программа, в соответствии с которой к началу XXI столетия уровень вторичной переработки бутылок из ПЭТФ будет доведен до 25-30% (по сравнению с 9-10% в начале девяностых годов). Программа предусматривает выполнение четырех этапов: -организация сбора использованной тары у населения; - сортировка собранного сырья;

- переработка (предварительная и окончательная) в изделия народнохозяйственного назначения;

- сбыт получаемых изделий.

Программа предусматривает также создание пунктов сбора по всей стране с привлечением до 50% всего населения, координационных центров, налаживание различных связей, рекламу, публикацию сведений по сбору отходов, создание банка данных, обучение населения, создание "горячих" линий (до 800) для передачи своевременной информации и др. мероприятия. Одним из перспективных направлений в этой области является производство гранулята из отсортированного сырья с использованием различных добавок, повышающих его качество (стабилизаторов, красителей, модификаторов и др.), идущего на переработку в изделия различными способами переработки.

В основе вторичной переработки отходов, например, в Германии лежит "Дуальная система", включающая сортировку и переработку отдельных видов вторичного сырья на предприятиях-производителях материалов и упаковки из них. Для облегчения сбора отходов и направления их на переработку создана система, предусматривающая прием использованной упаковки и ее направление на вторичную переработку при наличии экологической маркировки "Зеленая точка" (Der Grune Punkt). Этот знак обозначает, что данная упаковка подлежит вторичной переработке или повторному использованию, и присваивается упаковкам, прошедшим специальный конкурс, что является основным принципом "Дуальной системы". Обычно для эффективной переработки ВПС его подвергают модификации. Существуют следующие методы модификации ВПС: - химические (сшивание пероксидами, например, пероксидом дикумила, малеиновым ангидридом, кремнийорганическими жидкостями и др.);

- физико-химические (введение различных добавок органической природы, например, технических лигнинов, сажи, термоэластопластов, восков и др.), создание композиционных материалов;

- физические (введение неорганических наполнителей: мела, оксидов, графита и др.) и технологические (варьирование режимов переработки). Введение полиорганосилоксанов совместно с инициирующими добавками и последующей гомогенизацией перерабатываемого сырья позволяет регенерировать сильно изношенные материалы и восстанавливать требуемый уровень их технологических свойств. В зависимости от используемой среды и режима обработки происходит образование привитых сополимеров или пространственно-структурированных систем с образованием поперечных силоксановых связей. Их высокая прочность и низкая плотность молекулярной упаковки в полисилоксанах обеспечивает эластичность материала при одновременном улучшении механических свойств, термостабильности, атмосферо- и химстойкости.

Механические характеристики вторичного ПА из изношенных изделий можно существенно улучшить путем термической обработки сырья различными средами-теплоносителями (вода, минеральное масло и др.) с одновременным ИК-облучением. Термообработка в среде теплоносителя осуществляется по принципу отжига и включает операции нагрева, выдержки и охлаждения. При этом уровень физико-механических показателей определяется видом теплоносителя, режимом термообработки и временем сушки, которое может составлять от 1,5 до 2,5 часов. В основе большинства предлагаемых способов лежит радикальноцепной механизм взаимодействия между активными группами вводимой добавки или наполнителя и окисленными фрагментами базового полимера. Среди всех имеющихся методов наибольший практический интерес представляет композиционные материалы из вторичного полимерного сырья. Одной из функциональных модифицирующих добавок может служить природный полимер - лигнин, являющийся отходом целлюлозно-бумажной и гидролизной переработки древесины. Он представляет собой продукт метаболизма древесины и других растений, накапливаемых в процессе лигнификации в срединной пластинке и клеточной стенке, составляя 30% всей ее массы ( остальные 70% приходятся на целлюлозу и гемицеллюлозу).

По своей химической природе лигнин относится к полифункциональным фенолам, основному классу стабилизаторов полимеров, и оказывает достаточно эффективное свето- и термостабилизирующее воздействие на окисляемые и окисленные полимеры. Технология получения из него микронизированного продукта с применением электромагнитного измельчения разработана в МГУПБ.

Помимо эффективного модификатора вторичного полимерного сырья гидролизный лигнин после соответствующей обработки и подготовки в виде гидролизной муки (микролигнина) может быть использован для получения таких ценных в технологии переработки пластмасс продуктов, как ароматические стабилизаторы, антиоксиданты, структурообразователи и модифицирующие добавки для термопластов, наполнители - для реактопластов, сорбенты медицинского назначения типа "ЭКОЛИС" для выведения из организма токсинов, тяжелых металлов и др. вредных для живого организма веществ, в качестве лекарственного препарата при лечении цирроза печени (исследовалось на кроликах), для получения ванилина и др. целей. В ряде европейских стран проблема утилизации использованных пластмассовых упаковок неразрывно связана с налаживанием четкой службы их сбора, сортировки и разделения смешанных отходов, поскольку эти операции являются самыми трудоемкими.

В странах ЕС вопросы утилизации отходов упаковки решаются в рамках единого для этих стран закона, направленного на предупреждение нарастания объемов полимерной упаковки и тары, рациональных способов их утилизации, главным образом вторичной переработкой, организацией рациональной системы сбора и т.д.

Работы в области утилизации вторичного полимерного сырья были начаты в России в конце 70-х - начале 80-х годов.

# Вторичная переработка поливинилхлорида

В процессе переработки полимеры подвергаются воздействию высоких температур, сдвиговых напряжений и окислению, что приводит к изменению структуры материала, его технологических и эксплуатационных свойств. На изменение структуры материала решающее влияние оказывают термические и термоокислительные процессы.

ПВХ – один из наименее стабильных карбоцепных промышленных полимеров. Реакция деструкции ПВХ – дегидрохлорирование начинается уже при температурах выше 100 °С, а при 160 °С реакция протекает очень быстро. В результате термоокисления ПВХ происходят агрегативные и дезагрегативные процессы – сшивание и деструкция.

Деструкция ПВХ сопровождается изменением начальной окраски полимера из-за образования хромофорных группировок и существенным ухудшением физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных характеристик. В результате сшивания происходит превращение линейных макромолекул в разветвленные и, в конечном счете, в сшитые трехмерные структуры; при этом значительно ухудшаются растворимость полимера и его способность к переработке. В случае пластифицированного ПВХ сшивание уменьшает совместимость пластификатора с полимером, увеличивает миграцию пластификатора и необратимо ухудшает эксплуатационные свойства материалов.

Наряду с учетом влияния условий эксплуатации и кратности переработки вторичных полимерных материалов, необходимо оценить рациональное соотношение отходов и свежего сырья в композиции, предназначенной к переработке.

При экструзии изделий из смешанного сырья существует опасность брака из-за разной вязкости расплавов, поэтому предлагается экструдировать первичный и вторичный ПВХ на разных машинах, однако порошкообразный ПВХ практически всегда можно смешивать с вторичным полимером [5].

Важной характеристикой, определяющей принципиальную возможность вторичной переработки ПВХ отходов (допустимое время переработки, срок службы вторичного материала или изделия), а также необходимость дополнительного усиления стабилизирующей группы, является время термостабильности.

## Методы подготовки отходов поливинилхлорида

Однородные производственные отходы, как правило, подвергаются вторичной переработке, причем в случаях, когда глубокому старению подвергаются лишь тонкие слои материала.

В некоторых случаях рекомендуется использовать абразивный инструмент для снятия деструктированного слоя с последующей переработкой материала в изделия, которые не уступают по свойствам изделиям, полученным из исходных материалов.

Для отделения полимера от металла (провода, кабели) используют пневматический способ. Обычно выделенный пластифицированный ПВХ может использоваться в качестве изоляции для проводов с низким напряжением или для изготовления изделий методом литья под давлением. Для удаления металлических и минеральных включений может быть использован опыт мукомольной промышленности, основанный на применении индукционного способа, метод разделения по магнитным свойствам. Для отделения алюминиевой фольги от термопласта используют нагрев в воде при 95…100 °С.

Предлагается негодные контейнеры с этикетками погружать в жидкий азот или кислород с температурой не выше –50 °С для придания этикеткам или адгезиву хрупкости, что позволит затем их легко измельчить и отделить однородный материал, например бумагу.

Энергетически экономичен способ сухой подготовки пластмассовых отходов с помощью компактора. Способ рекомендуется для переработки отходов искусственных кож (ИК), линолеумов из ПВХ и включает ряд технологических операций: измельчение, сепарацию текстильных волокон, пластикацию, гомогенизацию, уплотнение и грануляцию; можно также вводить добавки. Подкладочные волокна отделяются трижды – после первого ножевого дробления, после уплотнения и вторичного ножевого дробления. Получают формовочную массу, которую можно перерабатывать литьем под давлением, содержащую еще волокнистые компоненты, которые не мешают переработке, а служат наполнителем, усиливающим материал.

**Глава 2. УТИЛИЗАЦИЯ ТБО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ**

переработка отход полимер утилизация

Можно сжигать ТБО в специальных печах на колосниковых решетках, а полученную тепловую энергию превращать в электрическую. Но при сжигании пластиковых отходов образуются высокотоксичные диоксины на основе входящих в состав полимеров галогенов: хлора, брома, фтора, а также полиароматические углеводороды (ПАУ). Конечно, нужны системы фильтрации отходящих газов, но стоимость лучших из них на порядок выше стоимости самих мусоросжигательных установок, но даже они не обеспечат нужной чистоты.

Технологии по сжиганию ТБО в циркулирующем псевдосжиженном слое не обеспечивают обезвреживания диоксинов на твердом несгораемом остатке, а также на летучей золе в отходящих газах. Из мирового опыта утилизации ТБО термическим способом известны условия образования диоксинов, это:

-низкая температура горения 600-900 ºС, приходящаяся на пик интенсивности синтеза;

-избыточное содержание кислорода воздуха;

-наличие в отходящих газах частиц углерода, золы и пыли, способствующие повторному синтезу диоксинов.

Только высокая температура, свыше 1250 ºС и выдержка более 2 секунд способствует разрушению диоксинов. Такие условия невозможно создать в мусоросжигательных установках.

В установках высокотемпературного пиролиза можно получить температуру, близкую к разрушению диоксинов, но не исключен момент повторного их синтеза на пыли и несгоревших частицах углерода в потоке отходящих газов, где температура снижается до 300 ºС.

Применение в технологии утилизации низкотемпературной плазмы позволяет достичь высокой степени обезвреживания токсичных отходов. Плазменный нагрев ТБО при недостатке кислорода приводит к образованию водорода и окиси углерода, степень разложения в зоне плазмы токсичных веществ, таких как полихлорбифенилы, хлор- и фторсодержащие пестициды, полиароматические углеводороды достигает 99,9998% с образованием СО/2, Н2О, HCL, HF. (1)

Плазменная технология утилизации ТБО позволяет создать в зоне термического разложения температуру свыше 1300 ºС, что вполне достаточно для безопасной утилизации отходов, но экономическая составляющая очень высока, так на 1 кг отходов приходится 2-3 кВт затрат электроэнергии и это без учета амортизации и стоимости сервисного обслуживания наукоемкой установки. Данная технология существует в единичных разработках, сложна в реализации и затратна. Проведя анализ существующих технологий, приходим к выводу, что для безопасной утилизации ТБО требуется создание оборудования, которое отвечало бы следующим условиям:

- бескислородное термическое разложение органического вещества; - температура не менее 900 ºС в зоне разложения; - пропорциональное и равномерное смешивание компонентов горения; - время пребывания газов в горячей зоне сжигателя не менее 2 секунд.

Такую установку - газогенераторное отопительное устройство, работающее как на древесных, растительных отходах, опилках, так и на ТБО - мы создали, испытали, и результаты испытания предлагаем вам. Предлагаемое нами устройство, установка утилизации ТБО, работает по принципу высокотемпературного пиролиза органического вещества, с дальнейшим сжиганием его жидких и газообразных продуктов в зоне канала горения, ТБО. При этом конструктивное разделение зоны пиролиза ТБО и канала горения исключает поступление углеродных и пылевых частиц в поток отходящих газов, предотвращая повторный синтез диоксинов. Такое конструкционое решение позволяет выполнить необходимые условия, снижающие уровень образования высокотоксичных веществ:

-высокую температуру термического разложения ТБО;

- ограничение притока кислорода воздуха;

-равномерное смешивание компонентов генераторного газа и кислорода воздуха;

-фильтрацию углеродных и пылевых частиц.

Время прохождения газа продуктов горения при температуре свыше 900 ºС зависит от конструкции выходного устройства и составляет свыше 2 секунд. Для проведения экспериментов была применена газогенераторная установка, разработанная ранее для утилизации древесных отходов. Объем топливной камеры заполнили древесными опилками и бытовыми отходами: пластиковой одноразовой посудой, бутылками, тэтрапак- упаковкой в соотношении 1:5. Общий объем загрузки составил 35 дм³ массой 6 кг.

Утилизация проводилась без применения принудительного воздушного дутья и химических веществ, активизирующих процесс горения. По окончании утилизации был определен несгораемый остаток 650 г золы и небольшое количество окисной пленки алюминия, отходы защитной пленки пакетов тэтрапак. Эксперимент показал отсутствие в выхлопе трубы частиц твердого углерода, шел чистый прозрачный газ без явных признаков дыма (аэрозоли сажи), что говорит о полном сгорании углеводородов и получении очень высокой температуры в реакторе камеры горения. Для определения достигнутой температуры в реакторе камеры перед экспериментом были помещены в разных точках его объема индикаторы, медные проволочки, в центре и по внутренней стороне стенок. По завершению эксперимента было обнаружено: капельки меди по месту установки индикатора в центре реактора и частичный расплав индикаторных проволочек по периферии. Точка плавления меди известна, 1083 ºС (2).

По сравнению с аналогичным сжиганием древесных опилок при том же объеме загружаемого топлива температура выходных газов на выходе дымовой трубы была выше на 140-150 °С и составила около 480°С. Время утилизации пластиковых отходов 3 часа и 25 минут, сократилось по сравнению с 4 ч 15 мин при сжигании опилок. Результаты испытаний сведены в таблицу сравнительного анализа.

**Таблица сравнительного анализа**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Утилизация древесных отходов | Утилизация бытовых отходов |
| Объем загрузки | 35 дм³ | 35 дм³ |
| Масса загрузки | 6кг. | 6кг. |
| Температура выхода газов | 340°С. | 480°С. |
| Время утилизации | 4 ч 15 мин | 3 часа 25 минут |
| Несгораемый остаток | 0,3кг | 0,65кг. |

**Глава 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

На основе поливинилхлорида (ПВХ) получают более 3000 видов композиционных материалов и изделий, используемых в электротехнической, лёгкой, пищевой, автомобильной промышленности, машиностроении, судостроении, при производстве стройматериалов, медицинского оборудования и т.д., что обусловлено его уникальными физико-механическими, диэлектрическими и другими эксплуатационными свойствами.

Однако в настоящее время применение ПВХ постепенно ограничивается, что связано, прежде всего, с экологическими проблемами, возникающими при эксплуатации изделий, их утилизации и вторичной переработке. При старении полимеров на основе ПВХ наряду с потерей физико-механических свойств наблюдается негативное воздействие на окружающую среду и человека, обусловленное процессами дегидрохлорирования ПВХ, усиливающимися при температуре 50 — 80 °С (образуются высокотоксичные хлорсодержащие полиароматические соединения).

Это определяет актуальность проблемы разработки безопасных технологий утилизации и переработки отработанных изделий, содержащих ПВХ.

К основным способам утилизации отходов полимерных материалов относятся:

• термическое разложение в инертной атмосфере (пиролиз);

• сжигание;

• разложение с получением исходных низкомолекулярных соединений (деполимеризация);

• вторичная переработка (литье под давлением, экструзия, прессование и др.).

Наиболее сложно решаются вопросы утилизации смеси полимерных отходов, содержащих наряду с ПВХ полиолефины (полиэтилен, полипропилен), полистирол, полиуретаны, полиамиды и др.

Анализ существующих технологий обезвреживания смеси полимерных отходов позволяет сделать вывод о целесообразности использования термической переработки, основанной на процессах деструкции в инертной атмосфере.

При пиролизе полимеров образуются газы, часть которых способна конденсироваться с образованием высококалорийного жидкого топлива, некондесируемые газы, содержащие метан и водород, обладающие высокой теплотворной способностью, и карбонизат, который может найти применение в технологических процессах. Высокий энергетический потенциал пиролизных газов позволяет проводить процесс утилизации в автотермическом режиме.

Термическая деструкция полиолефинов, полистиролов, полиамидов достаточно хорошо исследована, установлен температурный интервал их переработки - 400 - 500 °С.

При исследовании процессов деструкции ПВХ были использованы методы термодинамического моделирования, позволяющие определить равновесный состав системы в зависимости от температуры и установить режимы проведения термической утилизации отходов, обеспечивающие безопасность образующихся продуктов.

Термодинамические расчеты пиролиза ПВХ проводили с применением программного продукта "ИВТАНТЕРМО", разработанного в центре данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ "ТЕРМОЦЕНТР им. академика В.П. Глушко".

При термодинамическом моделировании деструкции ПВХ было принято следующее допущение: результаты расчетов, проведенные для 10 — 20 структурных звеньев ПВХ, справедливы для всего полимера в целом.

Известно, что при энергетических воздействиях на ПВХ возможны дегидрохлорирование, окисление, деструкция макроцепей с образованием алканов, структурирование, ароматизация и графитизация, образование хлоралканов, термодинамическая вероятность и глубина протекания которых зависят, прежде всего, от температуры.

Ниже приведены результаты расчетов равновесного состава системы, образующейся при пиролизе ПВХ, содержащего 20 структурных звеньев (-СН2-СНС1-)20 (С (графит) — в конденсированной фазе, остальные — в газовой): Расчет продуктов пиролиза проведен при 1000 К, состав смеси указан при охлаждении продуктов пиролиза до 298 К, масса исходного продукта 1250 г, его состав, моль: [С] = 40; [Н] = 60; [С1] = 20.

Расчеты показали, что все атомы хлора, содержащиеся в ПВХ, расходуются на образование хлороводорода. Основные продукты пиролиза — пироуглерод (графит), хлороводород НС1 и метан СН4, содержание которых зависит от температуры (рис. 1).

Карбонизация ПВХ начинается при температуре выше 400 К, максимальное содержание пироуглерода достигается при 800 — 900 К.

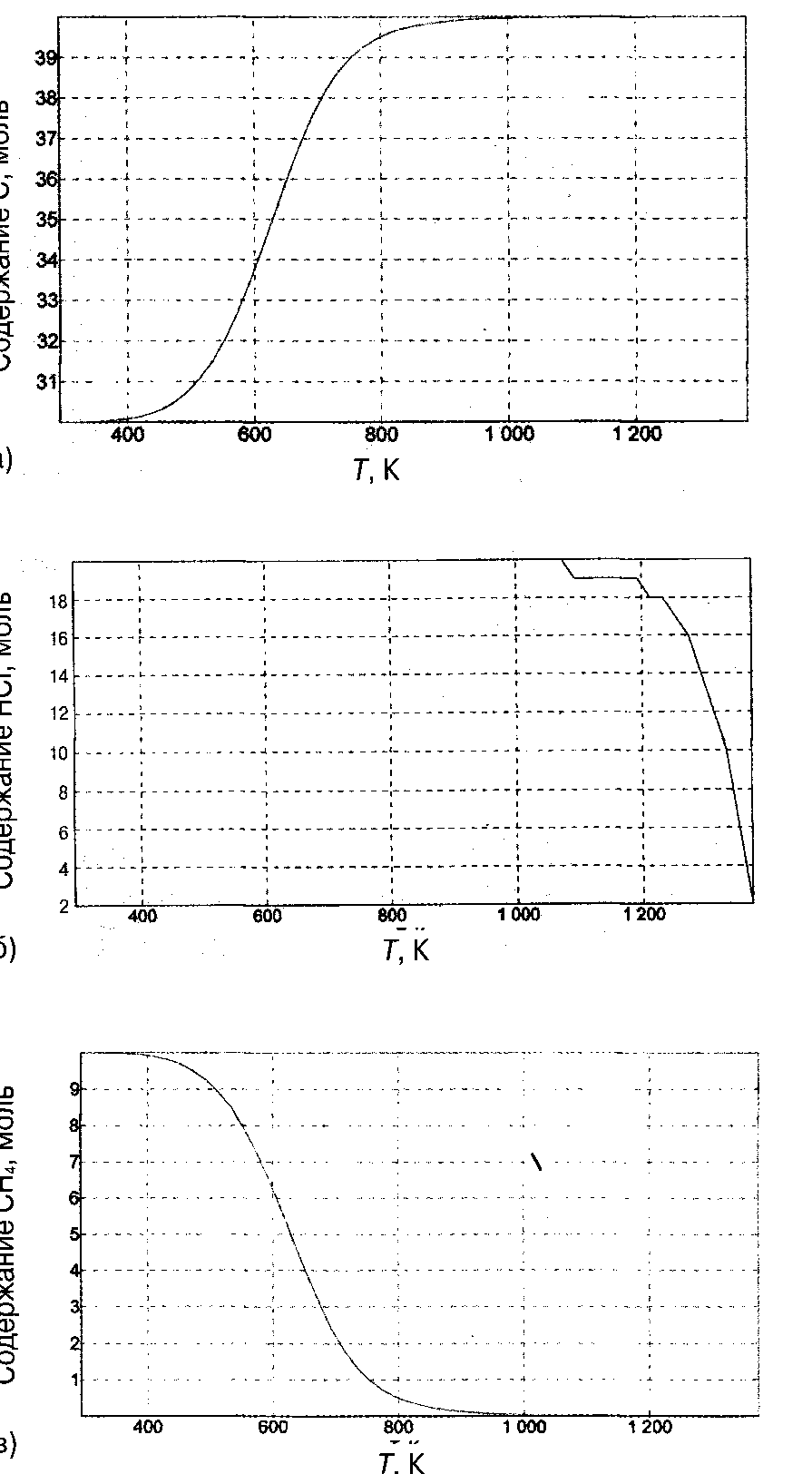
Основной реакцией при деструкции ПВХ является дегидрохлорирование, которое активно протекает при 400 — 650 К. Содержание НС1 в равновесной системе уменьшается при температуре выше 1000 К, что можно объяснить термической диссоциацией образующегося хлороводорода (см. рис. 1, *б).*

Анализ зависимости изменения концентрации метана в пиролизных газах от температуры процесса показал, что его содержание снижается при температуре выше 800 К в результате крекинга (температура начала разложения 780 К) (см. рис. 1, *в)*

Таким образом, проведенное термодинамическое моделирование процессов пиролиза ПВХ позволило установить оптимальный температурный интервал термической обработки 700 — 800 К.

При деструкции ПВХ выделяется хлороводород, его содержание в образующихся пиролизных газах составляет более 48 9г по массе, что требует сложной системы их доочистки.

Для обеспечения экологической безопасности термической переработки ПВХ необходимо разработать способ снижения содержания хлороводорода в образующихся газах, например, путем связывания его в низколетучие соединения.



Ниже рассмотрена возможность использования для этих целей оксида кальция:

• проведение пиролиза в присутствии СаО;

• нейтрализация пиролизных газов, содержащих хлороводород, при взаимодействии их с СаО.

Для обоснования оптимальных параметров ведения процесса и выбора наиболее рационального варианта связывания токсичного компонента было выполнено термодинамическое моделирование пиролиза ПВХ в присутствии СаО. С целью определения температурного интервала пиролиза ПВХ в присутствии СаО с помощью термодинамических расчетов были определены зависимости изменения потенциала Гиббса (AG°,). энтальпии (АН0,) и константы химического равновесия КОР реакции образования хлорида кальция от температуры:

СаО + 2НС1 = СаС12 + Н2О.

Расчеты показали, что реакция образования хлорида кальция протекает практически необратимо в широком температурном диапазоне (298 — 2000 К). Пиролиз ПВХ в присутствии оксида кальция целесообразно проводить при 700 — 800 К, процесс детоксикации продуктов термической деструкции можно осуществлять при 400 — 500 К.

Ниже приведены результаты расчета материального баланса пиролиза ПВХ в присутствии СаО (исходный состав, моль: [С]=20; [Н] =30; [С1] =10; [СаО]=10):

*п,* **моль** *т,* г

С (графит) ......................15,00 180,00

Са(ОН)2 ..........................4,99 369,99

Н2............................1,45-10" 2,9-Ю-4

Н2............................4,37. Ю-4 8,74-104

Н2 ............................1,42-104 2,84-104

С3Н8..........................9,26-Ю'4 4,99-1012

СаС12 .............................5,00 555,00

СаО ..........................2,14-10» 1,200-107

СН4 ..............................4,99 79,80

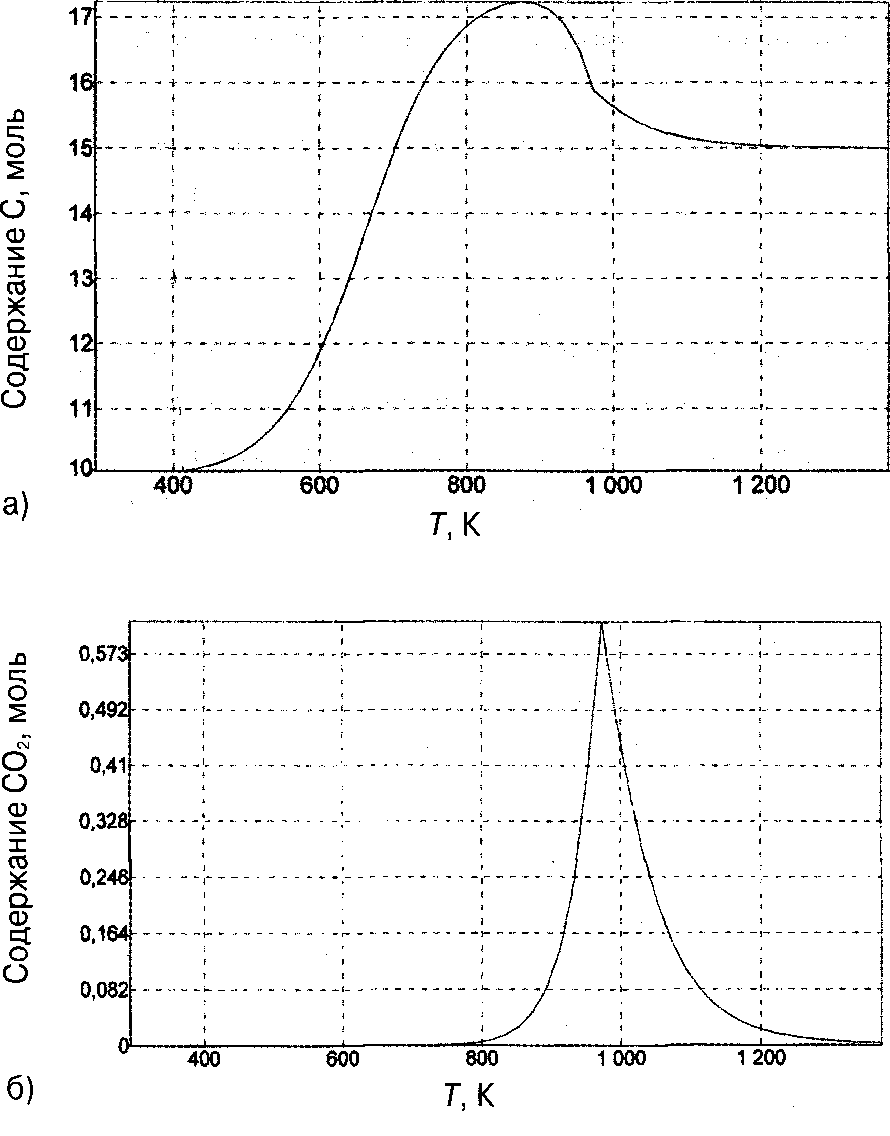
С2Н6 ..........................8,82-10" 4,10-10-6

Н20 ..........................5,58-10" 1,00-10"'2

С,Н,„.........................1,27-10,в 7,40-10'7

Масса исходного продукта (С2Н3С1)10 — 625 г, масса СаО — 560 г, количество и масса продуктов пиролиза указаны при охлаждении до 298 К. Считается, что при избытке СаО он расходуется на образование гидроксида кальция.

Из полученных данных видно, что твердый остаток, образующийся при пиролизе полимера, представляет собой смесь хлорида кальция, пиро-углерода и гидроксида кальция. Пиролизные газы содержат метан и водород, обладающие высокой теплотворной способностью.



На рис. 2 приведены зависимости содержания пироуглерода и углекислого газа от температуры процесса. Расчеты показали, что содержание хлороводорода в пиролизных газах во всем интервале температур составляет менее 106 моль.

При температуре выше 800 К в процессе пиролиза ПВХ в присутствии СаО образуется углекислый газ, его максимальное содержание наблюдается при 1000 К, а затем оно снижается. Образование С02 при пиролизе можно объяснить взаимодействием пироуглерода и СО с водяным паром, образующимся при возникновении хлорида кальция:

С + Н20 = СО + Н2;

СО + Н20 = С02 + Н2.

Снижение содержания С02 при температуре выше 1000 К связано со взаимодействием графита с С02 по реакции

С + С02 = 2СО.

Термодинамическое моделирование процессов деструкции ПВХ позволило предложить два варианта проведения процессов термической утилизации ПВХ, обеспечивающих их экологическую безопасность.

I. Пиролиз ПВХ при температуре 700 — 800 К с последующей нейтрализацией образующегося хлороводорода путем его взаимодействия с оксидом кальция при 400 — 500 К и дожиганием нейтрализованного газа кислородом воздуха при 1000 — 1100 К. Для нейтрализации пиролизных газов можно использовать фильтры, содержащие кусковую негашеную известь.

II. Пиролиз ПВХ в присутствии оксида кальция при 600 — 800 К. Пиролизные газы, содержащие метан и водород, обладающие высокой теплотворной способностью, могут быть использованы в качестве топлива для поддержания необходимой температуры в печи пиролиза. При невозможности утилизации образующихся газов для полной конверсии органических соединений перед выбросом в атмосферу их необходимо дожигать при 1100 — 1200 К.

Для экспериментального обоснования предлагаемого способа утилизации ПВХ, разработанного на основе термодинамического моделирования процесса деструкции полимера, в лабораторной печи пиролиза было проведено две серии испытаний по термической переработке ПВХ-содержащей фракции медицинских отходов и полимерных материалов, применяемых в автомобилестроении.

Пиролиз проводили при температуре 700 — 800 К в течение 40 мин в присутствии оксида кальция при массовом соотношении отход: СаО = = 5:1.

В ходе процесса контролировалось содержание хлороводорода в отходящих газах. Установлено, что на протяжении всего эксперимента его концентрация не превышала 1 мг/м3, что с учетом рассеяния выбросов не будет превышать ПДК.

Проведенные испытания подтвердили обоснованность выводов, сделанных на основе теоретических термодинамических расчетов пиролиза ПВХ. Разработанный способ обеспечивает экологическую безопасность утилизации ПВХ-содержащих отходов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1976. 440 с.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. - М.: Химия, 1989. 432 с.
5. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. – М.: Химия, 1971.
6. Козлов П. В., Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, Изд. «Искусство», 1948.
7. Козлов Л. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, Изд. «Искусство», 1965.
8. Чесунов В. М., Васенин Р. М., Высокомол. соед., А9, 2067 (1967).
9. Козлов П. В., Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, Изд. «Искусство», 1948.
10. Козлов Л. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, Изд. «Искусство», 1965.
11. Подгородецкий Е. К., Технология производства пленок из высокомолекулярных соединений, Изд. «Искусство», 1953.