

УДК 678.095.268

СЛЄПЦОВА І.Л., СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М.  
Київський національний університет технологій та дизайну

## ТЕРМІЧНА ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ

**Мета.** Дослідити особливості впливу технологічних параметрів процесу деполімеризації відходів промислових полімерів на властивості продуктів деполімеризації.

**Методика.** Використані сучасні методи досліджень реологічних та фізичних характеристик.

**Результати.** Виявлено, що процес деполімеризації відходів промислових полімерів в значній мірі залежать від температури та тривалості процесу. Встановлено раціональні умови деполімеризації відходів поліметилметакрилату (ПММА), отриманих блочним і екструзійним методом, з максимальним виходом мономеру метилметакрилату (ММА) та технологічні параметри отримання поліетиленового воску з відходів поліетилену.

**Наукова новизна.** Встановлено залежності впливу основних технологічних параметрів процесу деполімеризації промислових полімерів на максимальний вихід цінних кінцевих продуктів.

**Практична значимість.** Отримані раціональні параметри процесу деполімеризації дозволяють доцільно та ефективно переробляти відходи ПЕ та ПММА, з метою збереження чистоти навколишнього середовища та використання вторинної полімерної сировини. Отримані результати дають можливість розробити промислові технологічні схеми отримання мономеру ММА з відходів ПММА та отримання поліетиленового воску з відходів поліетилену.

**Ключові слова:** деполімеризація, ПММА, ММА, поліетиленовий віск, поліетилен, відходи полімерів.

**Вступ.** Переробка вторинних полімерів – це перспективний напрям, який дозволяє і утилізувати полімерні відходи і отримати вихідну сировину для хімічної промисловості. В Європі преробка полімерних відходів є прибутковим і популярним видом бізнесу, оскільки компанія яка заявляє про те, що її продукція виготовлена з вторинних матеріалів чи з використанням вторинної полімерної сировини виступає як захисник навколишнього середовища і економно використовує первинну сировину.

За даними Державного комітету статистики України за 2015р. [1], щороку в Україні накопичується тільки твердих побутових відходів близько 50 млн. куб., що в свою чергу викликає необхідність в їх утилізації та переробці. Найбільшу частку серед всіх полімерних відходів складає поліетилен (ПЕ) - 34% та поліетилентерефталат (ПЕТФ) - 20% [2].

В результаті деполімеризації полімерні матеріали перетворюються в більш прості нетоксичні рідкі, маслянисті і газоподібні продукти - вуглеводні парафінового класу, олефінового, циклічного, ароматичного і гетероциклічного класів, які можна піддавати подальшій переробці (конденсації, ректифікації та ін) до одержання товарної продукції. В літературних джерелах відомі способи термічної деполімеризації відходів ПЕ до легких масел, дизельного палива і мазуту, а відходів ПММА до мономеру ММА [3-4].

**Постановка завдання.** Відпрацювання режимів деполімеризації промислових відходів полімерів з отриманням високого виходу цінних продуктів де полімеризації та встановлення раціональних технологічних параметрів процесу.

Для досліджень використовували поліетилен високого тиску ПЕВТ 15803-020 (ПЕВТ-1), поліетилен низького тиску ПЕНТ 276-17 (ПЕНТ-1) та вторинний поліетилен, у гранульованому вигляді із переробленого браку виробництва каністр, ПЕНТ 276-17 (ПЕНТ-2); відходи ПММА, отримані блочним і екструзійним методами.

**Результати дослідження.** Термічну деполімеризацію ПЕ проводили на лабораторній установці періодичної дії (рис. 1) при температурах від 200 - 400 °С, протягом 1 години, в присутності каталізатору 0,1% стеарату заліза.

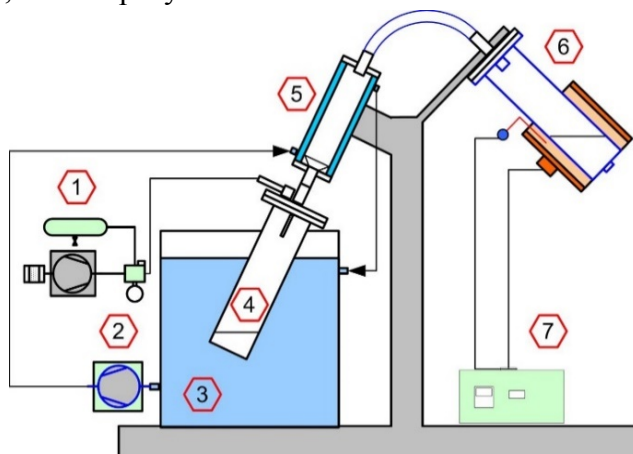


Рис.1. Установка деполімеризації періодичної дії: 1- вакумна система (насос, ресивер, реле); 2 - рециркуляційний насос охолодження, 3 – ємність охолодження; 4 – приймач; 5 – конденсатор, 6 – піролізна ємність, 7- блок регулювання температури.

Через певні проміжки часу були відібрані проби продукту деполімеризації ПЕ та визначено: показник текучості розплаву (ПТР) згідно ГОСТ 11645 та вміст гель фракції (%), що визначався екстракцією в ксилолі (табл. 1-3).

Таблиця 1.

**Властивості продуктів деполімеризації ПЕВТ-1**

№	Час, хв	Температура, °С							
		200		300		350		400	
		ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %
1	0	2,9	1,8	2,9	1,8	2,9	1,8	2,90	1,8
2	5	2,8	3,5	2,7	7,8	4,8	1,9	85,3	2,0
3	10	2,6	4,6	2,9	8,6	16,6	2,1	320,2	2,4
4	15	2,2	6,2	3,5	9,2	35,4	2,0	>320,2	2,4
5	20	2,6	6,4	4,8	11,4	120,6	2,3	>320,2	2,8
6	30	2,9	7,8	9,04	13,2	326,3	2,4	>320,2	3,0
7	60	5,4	9,2	11,18	13,6	>326,3	3,2	>320,2	3,2

Таблиця 2.

**Властивості продуктів деполімеризації ПЕНТ-1**

№	Час, хв	Температура, °С							
		200		300		350		400	
		ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %
1	0	0,20	1,9	0,20	1,9	0,20	1,9	0,20	1,9

2	5	0,20	2,0	0,18	2,0	0,81	2,0	13,55	1,9
3	10	0,19	2,6	0,17	2,9	2,62	3,9	92,32	3,4
4	15	0,18	3,8	0,23	4,8	4,22	4,2	>92,32	4,2
5	20	0,16	5,0	0,70	6,4	8,24	3,8	>92,32	6,4
6	30	0,14	5,4	1,32	7,2	11,21	3,5	>92,32	7,1
7	60	0,14	5,9	2,41	7,3	16,41	3,1	>92,32	7,0

Таблиця 3.

**Властивості продуктів деполімеризації ПЕНТ-2**

№	Час, хв	Температура, °C							
		200		300		350		400	
		ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %	ПТР, г/10 хв	Вміст гель фракції, %
1	0	0,14	3,6	0,14	3,6	0,14	3,6	0,14	3,6
2	5	0,12	4,3	0,14	6,9	2,33	8,2	56,3	16,2
3	10	0,11	5,8	0,21	12,3	8,26	19,2	123,6	16,4
4	15	0,10	6,9	0,34	18,9	14,35	21,6	240,0	10,2
5	20	0,09	12,3	0,80	19,6	19,22	18,3	>240,0	8,2
6	30	0,07	14,6	1,42	20,4	21,37	16,3	>240,0	6,4
7	60	0,07	18,3	1,94	21,3	36,22	14,5	>240,0	5,4

Поліетиленовий віск можна отримати при 400 °C з тривалістю процесу деполімеризації від 5 до 15 хв. Про це свідчать дані ПТР, який є одним із найважливіших параметрів поліетиленового воску. Продукти, які отримані в даному часовому діапазоні були додатково проаналізовані на вміст рідких, газоподібних продуктів та воску, визначено температуру каплепадіння (Т кап.) та в'язкість (табл.4 - б). Т кап. вимірювалась на модернізованому приладі ПТП-1, а в'язкість на віскозиметрі, що має конструкцію приладу ВЗ-46 (тільки металеву) з d сопла 4 мм та оснащений нагрівачем.

Таблиця 4.

**Властивості продуктів деполімеризації ПЕВТ-1**

№	Час, хв	Температура, °C				
		400				
		В'язкість, сек T=130 °C	T кап., °C	Рідкі продукти, %	Газоподібні продукти, %	Віск, %
1	5	42	118	3,3	1,2	95,5
2	10	31	116	3,8	1,8	94,4
3	15	28	114	4,3	2,1	93,6

Таблиця 5.

**Властивості продуктів деполімеризації ПЕНТ-1**

№	Час, хв	Температура, °C				
		400				
		В'язкість, сек T=130 °C	T кап., °C	Рідкі продукти, %	Газоподібні продукти, %	Віск, %
1	5	64	124	2,8	1,1	96,1
2	10	61	120	3,2	1,9	94,9
3	15	57	119	4,1	2,1	93,8

Таблиця 6.

Властивості продуктів деполімеризації ПЕНТ-2						
№	Час, хв	Температура, °С				
		400				
		В'язкість, сек T=130 °С	T кап., °С	Рідкі продукти, %	Газоподібні продукти, %	Віск, %
1	5	31	116	5,6	2,2	92,2
2	10	12	114	6,4	2,4	89,6
3	15	11	114	7,2	3,2	89,6

Реакторний спосіб отримання поліетиленового воску характеризується нерівномірною теплопровідністю в різних точках об'єму, реакція розкладу проходить несиметрично, тому більш доцільним та ефективним є застосування екструзійного методу (рис.2).

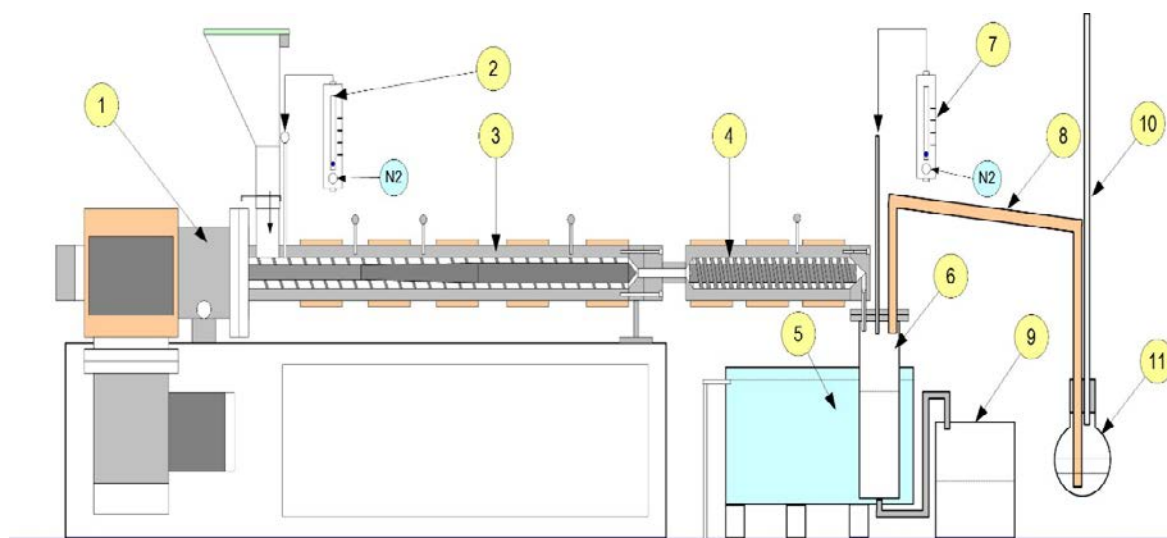


Рис. 2. Екструзійна установка термічної деполімеризації: 1- привід екструдера, 2 – подача азоту, 3 – робоча частина екструдера, 4 - деструктор, 5 - ванна охолодження, 6 – приймач-дегазатор (рідкі газоподібні продукти), 7 - подача азоту, 8 - мідна трубка холодильника, 9 – приймач воску, 10 – вихід газоподібних продуктів в атмосферу, 11 – вловлювач рідких продуктів.

Оскільки, віск отриманий з відходів ПЕНТ-2 має жовто-коричневий колір, його застосування є обмеженим і тільки для забарвлених продуктів, то екструзійним методом досліджувалось отримання воску з ПЕНТ-1 (табл. 7).

Температурні режими проведення деполімеризації на екструдері: I зона – 150 °С, II зона – 250 °С, III зона – 265 °С, температура деструктора становить 400 °С. Деструктор представляє собою корпус в якому вмонтовано шнек, що не обертається, і розплав проходить його з дуже низькою швидкістю.

Таблиця 7.

Властивості продуктів деполімеризації ПЕНТ-1, отриманих екструзійним методом

№	Властивості					Склад продуктів деполімеризації		
	Час, хв	ПТР, г/10 хв (T=190 °С)	Вміст гель фракції, %	T кап., °С	В'язкість, сек T=130 °С	Рідкі продукти, %	Газоподібні продукти, %	Віск, %
1	0	0,2 (T=190 °С)	1,95					
2	5	380 (T=150 °С)	3,1	128	68	3,1	2,1	94,8

3	10		4,8	121	41	4,1	2,1	93,8
4	15		3,1	118	31	4,6	1,8	93,8
5	20		2,1	116	21	4,9	1,6	93,5
6	25		1,8	115	16	5,0	1,4	93,6

Основна ідея дослідження процесу деполімеризації відходів ПММА полягає у порівнянні продуктів деполімеризації відходів ПММА, отриманих традиційним методом блочної полімеризації та більш новітнього ПММА, який отримують екструзійним методом. Блочний ПММА отримують у формі з мономеру, а екструзійний отримують з використанням реактора з наступною грануляцією.

Для розділення відходів ПММА ми обрали ПТР, посилаючись на відомі дані: ( $1 \leq \text{г/10хв}$ ) – ПММА отриманий блочним методом; ( $1,5 - 3,0 \text{ г/10хв}$ ) – екструзійний ПММА [5]. Деполімеризації проводили в установці, аналогічній для деполімеризації ПЕ (рис.1). Було досліджено вплив різних каталізаторів на швидкість протікання процесу деполімеризації, а саме вплив трьох типів металів у вигляді порошку: заліза (Fe), міді (Cu), нержавіючої сталі (SS). Процес здійснювали на протязі 3 годин при температурі 300 °С (таблиця 8). При меншій тривалості процес не проходив до кінця, у піролізній ємності спостерігались залишки вихідної сировини, а після 3 годин лише залишки вуглецю.

Таблиця 8.

Вплив каталізатора на вихід ММА

№	Характеристика	Без каталізатора	Каталізатор		
			Fe	Cu	SS
1	Температура, °С	300	300	300	300
2	Вихід ММА, %	60	63	80	84
3	Вихід піролізату, %	32,5	30,5	16,3	12,5

Розділені відходи ПММА, отримані різними методами, надалі деполімеризували при різних температурах від 275-350 °С в присутності каталізатору SS 1% мас., оскільки в його присутності вихід ММА має найбільший відсоток (табл.9).

Таблиця 9.

Вихід ММА з відходів ПММА

№	Температура, °С	ПММА отриманий блочною полімеризацією		ПММА отриманий екструзійним методом	
		Вихід ММА, %	Вихід піролізату, %	Вихід ММА, %	Вихід піролізату, %
2	275	81	17,0	73	17,8
3	300	88	11,8	80	13,4
4	325	91	8,7	84	12,7
5	350	94	2,9	89	6,9

В результаті проведених досліджень встановлено, що найбільший вихід ММА при максимальній температурі 350 °С складає 94% при деполімеризації відходів ПММА отриманого блочною полімеризацією. Деполімеризація змішаних відходів ПММА приводить до зниження виходу кінцевого продукту. Перед застосуванням отриманого при деполімеризації мономеру ММА його доцільно очищувати методом перегонки для усунення домішок, що забарвлюють продукт в жовтий колір.

**Висновки.** Термічна деполімеризація є ефективним та актуальним методом переробки відходів полімерів, з високим виходом кінцевого продукту деполімеризації. При деполімеризації відходів ПММА отримують мономер ММА з виходом 94%, що є цінним продуктом для хімічної промисловості. При деполімеризації відходів ПЕ отримується полімерний віск з виходом до 92 %. Отримання поліетиленового воску навіть з первинного ПЕ має важливе комерційне значення, оскільки його ціна на 30 % вища за полімер ПЕ.

### Список використаної літератури

1. Державний комітет статистики України [Електронний ресурс] /. – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua>.
2. Мырин В. Н. Вторичная переработка полимерных материалов в Европе: новые и проверенные решения / В. Н. Мырин // Полимерные материалы – 2013. – № 9. – С. 22-29.
3. Способ переработки вторичного полиэтилена [Електронний ресурс] / [Л. Карнаухова, А. Пивоваров, Л. Гузева та ін.]. – 1998. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.freepatent.ru/patents/2106365>.
4. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир. 1967. 328 с.
5. Koleva M. CAE DS – Injection Moulding Materials Poly(methyl methacrylate) (PMMA) [Електронний ресурс] / Milena Koleva – Режим доступу до ресурсу: [http://www.indabook.org/preview/eqrsbDpwBNoaXMArx5FDKFiX4Vr\\_kmmIlf1ZkFDIiKc,/Poly-methyl-methacrylate-PMMA-TUT.html?query=Materials-for-injection-moulding-TUT](http://www.indabook.org/preview/eqrsbDpwBNoaXMArx5FDKFiX4Vr_kmmIlf1ZkFDIiKc,/Poly-methyl-methacrylate-PMMA-TUT.html?query=Materials-for-injection-moulding-TUT).

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ

СЛЕПЦОВА И.Л., СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

**Цель.** Исследовать особенности влияния технологических параметров процесса деполімеризации отходов промышленных полимеров на свойства продуктов деполімеризации.

**Методика.** Используются современные методы исследований реологических и физических характеристик.

**Результаты.** Выявлено, что процесс деполімеризации отходов промышленных полимеров в значительной степени зависят от температуры и продолжительности процесса. Установлено рациональные условия деполімеризации отходов полиметилметакрилата (ПММА), полученных блочным и экструзионным методом, с максимальным выходом мономера метилметакрилата (ММА) и технологические параметры получения полиетиленового воска из отходов полиэтилена.

**Научная новизна.** Установлены зависимости влияния основных технологических параметров процесса деполімеризации промышленных полимеров на максимальный выход ценных конечных продуктов.

**Практическая значимость.** Полученные рациональные параметры процесса деполімеризации позволяют целесообразно и эффективно перерабатывать отходы ПЭ и ПММА, с целью сохранения чистоты окружающей среды и использования вторичного полимерного сырья. Полученные результаты дают возможность разработать промышленные технологические схемы получения мономера ММА из отходов ПММА и получения полиетиленового воска из отходов полиэтилена.

*Ключевые слова:* деполімеризация, ПММА, ММА, поліетиленовый воск, поліетилен, отходы полимеров.

## **THERMAL DEPOLYMERIZATION INDUSTRIAL WASTES OF POLYMERS**

SLIEPTSOVA I.L., SOVA N.V., SAVCHENKO B.M.

Kyiv National University of Technology and Design

**Purpose.** Is finding of optimal technological parameters of thermal depolymerization of industrial polymer waste. Polymers used in the study is polymethylmethacrylate (PMMA) and low density polyethylene (LDPE), target product is monomer - methyl methacrylate and oligomer – polyethylene wax.

**Methodology.** Modern methods of periodic and continuous thermal depolymerization was used.

**Findings.** It was found that the depolymerization process is largely dependent on the temperature and duration of the process.

**Originality.** The dependences of the main technological parameters of depolymerization process on yield of end products found for continuous and periodic proucess.

**Practical value.** Obtained rational parameters allow appropriate and effectively recycle waste PE and PMMA. The results can be used in development of industrial technological process.

**Keywords:** *depolymerization, PMMA, MMA, polyethylene waxes, polyethylene, wastes of polymers.*