ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article 5a001ab8643d64.03838344

Ключникова Н.В., канд. техн. наук, доц., Пискарева А.О., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОСКА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ

4494.55@mail.ru

На данный период в мире существует более 600 различных типов и видов полимерных отходов. Совершенного решения экологической проблемы не существует, по этой причине решение задачи переработки и утилизации полимерных отходов остается актуальной. Работа посвящена проблеме утилизации и переработки отходов производств полиэтиленовых труб. Полиэтиленовые технологические отходы — это важное сырье, которое возможно переработать и повторно запустить с целью изготовления полиэтиленовых материалов либо как сырье для извлечения мономеров, олигомеров, смазочных масел, стройматериалов. Темоокислительная деструкция полиэтиленапредставляет наиболее интересный способ утилизации для малотоннажных производств, так как этот метод позволит не только перерабатывать и утилизировать, но и производить новую продукцию. Для получения воска методом термоокислительной деструкции были использованы отходы полиэтилена низкого давления. Дефференциально-термическим анализом определенны температурыплавления и деструкция воска. Установлена температура каплепадения и молекулярная масса синтезированного воска. Рассмотрены области возможного применения воска.

Ключевые слова: полиэтилен, деструкция, температура плавления, структура, молекулярная масса.

Введение. В последнее время, огромное значение представляет собой вторичная переработка полимеров с получением использованных материалов, товаров и продуктов, подходящих к последующему использованию [1-2]. Согласно банку данных ГУП "Пром-отходы", наиболее многотоннажным видом в общей массе генерируемых полимерных отходов промышленного потребления считаются полиэтиленовые. Рецикл отходов полиэтилена (ПЭ) составляет 40 %, остальные 60 % вывозятся на полигоны [3]. Утилизация полиэтиленовых, промышленных отходов считается не менее затрудненным и дорогостоящим делом, нежели производство продукции из полимеров, по этой причине большая часть отходов складируют одновременно с иным мусором на свалках.

Полностью безотходных технологий в природе не существует, по этой причине необходимо заниматься не только разработкой малоотходных технологий, но поиском новых методов утилизации полимерных отходов. Темоокислительная деструкция ПЭ представляет наиболее интересный способ для малотоннажных производств, так как этот способ позволяет не только перерабатывать и утилизировать, но и производить новую продукцию.

Методология. При разработке утилизации и переработки промышленных отходов полиэтиленовых труб использовали полиэтилен низкого давления (ПЭНД). В качестве окислителя был выбран пероксид водород. Термоокислительную деструкцию проводили при температуре160 °C. Определение молекулярной массы осуществляли на капиллярном вискозиметре «Уббелоде». Термический анализ полимерного воска определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА), исследование проводили на дериватографе системы Paulik-Erdey фирмы «МОМ». Температуру каплепадения синтезированного воска проводили по ГОСТ 6793–74.

Основная часть. Наиболее вероятный механизм разрыва полимерной цепи при окислении ПЭ пероксидом водорода – распад радикалов:

$$\overset{\dot{\mathsf{O}}}{\underset{\sim}{\mathsf{CH}_{2}}} \overset{\dot{\mathsf{O}}}{\sim} \mathsf{CH} \overset{\rightarrow}{\sim} \overset{\dot{\mathsf{C}}}{\mathsf{H}_{2}} + \mathsf{OCH} \overset{\rightarrow}{\sim}$$

Можно предложить и другие механизмы разрыва цепи, например:

$$\begin{array}{ccc}
\dot{O} \\
\sim CH_{2} \sim CH \sim \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + OCH \sim \\
1. \\
\sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \dot{C}H \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + CH_{2} \sim CH \sim \\
0\dot{O} \\
\sim CH \sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \rightarrow \sim CH\dot{O} + \dot{O}CH_{2} \sim CH_{2} \sim \\
\sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \dot{C}H \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + CH_{2} \sim CH \sim \\
4. \\
0\dot{O} & \dot{O} \\
2 \sim CH_{2} \sim CH \sim \rightarrow 2 \sim CH_{2} \sim CH \sim + O_{2}
\end{array}$$

Реакции 3 и 4 играют заметную роль выше 200 °C. Образовавшийся по реакции 5 радикал, распадается в дальнейшем по реакции 1. В простейшем случае распад концевых макрорадикалов ведет к образованию мономера:

$$\sim CH_2 \sim CH_2 \sim \dot{C}H_2 \rightarrow \sim \dot{C}H_2 + CH_2 = CH_2$$

Измельченные отходы ПЭ помещали в лабораторный реактор, который позволил вводить окислитель в массу образцов при температуре равной температуре плавления ПЭ. Под воздействием тепла и окислителя, в качестве которого использовали пероксид водорода с концентрацией 10 % по массе, происходила термоокислительная деструкция ПЭ. Деструкцию наблюдали

по изменению вязкости расплавов визуально и по скорости истечению при переходе от режима окисления к режиму термоокислительной деструкции.

Термоокислительную деструкцию проводили путем нагревания, окисленного ПЭ в термостате, содержащем в качестве теплоносителя глицерин.

С целью определения температур плавления и деструкции полученного воска был проведен термический анализ методом DTA, который позволил определить температурный интервал между началом и концом плавления, а также температуру плавления основной группы компонентов, присутствующей в воске.

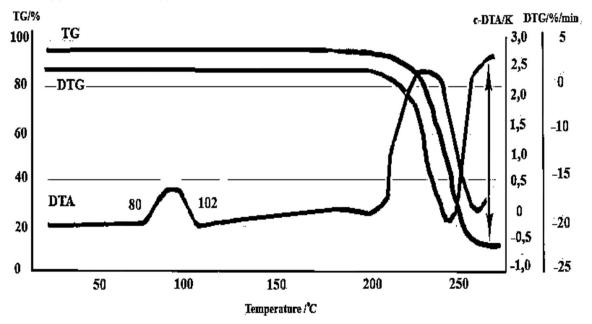


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ воска

Видно (рис. 1), что кривая ДТА имеет два экзотермических эффекта с максимумами при 99 °С и 225 °С. Первый пик характеризует температурный интервал между началом и концом плавления, как видно начало плавления воска начинается при 80 °С и заканчивается 102 °С, что соответствует нормам для промышленных марок полиэтиленовых восков. Второй пик, совпадает с пиком DTG и с минимумом кривой TG, что свидетельствует о начале потери массы при температурах 205 °С и переходе при деструкции воска в низкомолекулярное состояние.

Средневязкостную молекулярную массу синтезированного воска определяли вискозиметрическим методом по уравнению Марка-Хаувинка-Флори:

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$
,

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, K и α — постоянные.

Молекулярную массу воска рассчитывали, используя значение полученной косвенным методом характеристической вязкости. По результатам пяти измерений молекулярная масса воска

составила 3600, что согласуется с литературными данными (3500–4000).

Выводы.

Показана принципиальная возможность получения полиэтиленового воска из отходов производств полиэтиленовых труб ООО «ХИМал» с использованием окислителя пероксида водорода. Температура термоокислительной деструкции в предложенном методе в 1,5–2 раза ниже известных промышленных способов. Установлены температуры плавления и деструкции синтезированного воска.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л.: Изд. Химия, 1982. 264 с.
- 2. Шубов Л.Я. Обращение с отходами: мировые тенденции // Научно-практический журнал ТБО. 2010. № 6. С. 10-13.
- 3. Иванов С.В. Состояние и перспективы развития рынка полиэтилена в России и странах СНГ // Международные новости мира пластмасс. 2006. №3. С. 4–10.

Информация об авторах

Ключникова Наталья Валентиновна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии

E-mail: 4494.55@vail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Пискарева Анастасия Олеговна, студент кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: a.burdasova@inbox.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в сентябре 2017 г.

© Ключникова Н.В., Пескарева А.О., 2017

Klyuchnikova N.V., Peskareva A.O.

PRODUCTION OF POLYMER WAX FROM WASTE PRODUCTION FROM POLYETHYLENE PIPES

At this time in the world there are more than 600 different types and types of polymer waste. There is no perfect solution to the environmental problem, for this reason the solution of the problem of processing and utilization of polymer waste remains relevant. The work is devoted to the problem of recycling and processing of waste products of polyethylene pipes. Polyethylene technological waste is an important raw material, which can be processed and restarted for the purpose of manufacturing polyethylene materials or as a raw material for the extraction of monomers, oligomers, lubricating oils, building materials. The thermo-oxidative destruction of polyethylene is the most interesting method of utilization for small-scale production, since this method will not only recycle and utilize, but also produce new products. Waste of low-density polyethylene was used to obtain wax by thermal-oxidative destruction. Differential-thermal analysis determined the melting points and destruction of wax. The dropping point and the molecular weight of the synthesized wax are established. Areas of possible wax application are considered.

Keywords: polyethylene, destruction, melting point, structure, molecular weight.

Information about the authors

Klyuchnikova Natalya Valentinovna, PhD, Assistant professor.

E-mail: 4494.55@vail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Piskareva Anastasia Olegovna, Bachelor student.

E-mail: a.burdasova@inbox.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2017

© Klyuchnikova N.V., Peskareva A.O., 2017