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 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:

$$\dot{O}$$

 \downarrow
 $\sim CH_2 \sim CH \sim \rightarrow \sim \dot{C}H_2 + OCH \sim$

Можно предложить и другие механизмы разрыва цепи, например:

$$\begin{array}{c} O \\ \sim CH_{2} \sim CH \sim \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + OCH \sim \\ 1. \\ 2. \\ \sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \dot{C}H \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + CH_{2} \sim CH \sim \\ O O \\ 3. \\ \sim CH \sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \rightarrow \sim CH \dot{O} + \dot{O}CH_{2} \sim CH_{2} \sim \\ 3. \\ \sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \dot{C}H \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + CH_{2} \sim CH_{2} \sim \\ 4. \\ O O \\ 2 \sim CH_{2} \sim CH_{2} \sim \dot{C}H \rightarrow \sim \dot{C}H_{2} + CH_{2} \sim CH \sim \\ 4. \\ O O \\ 2 \sim CH_{2} \sim CH \sim \rightarrow 2 \sim CH_{2} \sim CH \sim + O_{2} \end{array}$$

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

$$\sim$$
 CH₂ \sim CH₂ \sim ĊH₂ \rightarrow \sim ĊH₂ + CH₂ = CH₂

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 °C и переходе при деструкции воска в низкомолекулярное состояние. Средневязкостную молекулярную массу синтезированного воска определяли вискозиметрическим методом по уравнению Марка-Хаувинка-Флори:

где [η] – 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

Fedosov S.V., Bakanov M.O., Nikishov S.N. VARIABILITY OF APPROACHES TO MATHEMATICAL MODELING OF THE THERMAL PROCESSING PROCESSES OF THE PENOTECOLE SHIELD

The analysis of the applied methods is performed in the mathematical modeling of thermal processes during high-temperature treatment of foam glass charge. It is shown that the existing models do not fully reflect the ongoing physical processes in the material. An analysis of the shortcomings and advantages of the existing methods for solving the heat and mass transfer equations made it possible to determine the most optimal. The proposed method makes it possible to reduce the nonlinear problem to several linear ones, while ensuring a sufficiently high accuracy of calculations. In the framework of the phenomenological statement of the problem, it is necessary to consider three-dimensional temperature fields both inside the foam glass mix itself and inside the metal mold for foaming. It is necessary to take into account the nonstationarity of the process with respect to time and the dynamics of changes in macrophysical quantities. It is also worth noting that, under conditions of heat treatment of the charge material, complex heat exchange takes place. The distribution of temperature fields along the foam glass charge goes from the near-surface areas of the charge to the center. The first task of the investigation is to find and describe the distribution of temperature fields in the volume of the foam glass charge, taking into account the change in the macrophysical parameters in the foam glass mix due to the gradual formation of the porosity of the charge material from the periphery to the center. The second task is to find conditions for the uniform formation of pores over the volume of the material. The paper presents the boundary-value problem of heat transfer in a foam-glass charge for a metal mold along the x coordinate. The illustrations of the distribution of temperature fields inside the metal mold for foaming are given.

Keywords: foam glass; mathematical models; heat treatment, heat transfer.

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