

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА
И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL
AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES**

Научная статья

УДК 62-665.4: 622.7

DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-47-57

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПЛАСТИКА
В СМЕСИ С БУРЫМ УГЛЕМ**

Шевкопляс Владимир Николаевич

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко

*для корреспонденции: vladim.shevk@yandex.ru



Информация о статье

Поступила:

01 августа 2024 г.

Одобрена после

рецензирования:

22 ноября 2024 г.

Принята к публикации:

02 декабря 2024 г.

Опубликована:

05 декабря 2024 г.

Ключевые слова:

бурый уголь; отходы
пластика; со-пиролиз; смола;
карбонизат; газовая фаза;
ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопия;
активация.

Аннотация.

Традиционные методы утилизации отходов не отвечают критериям сегодняшнего дня, а образование и накопление так называемого «черного пластика», который практически не разлагается за длительный период времени, предполагает поиск новых подходов к его утилизации. Одним из перспективных направлений может быть термический способ совместной переработки/утилизации различных отходов пластика в смеси с низкосортным бурым углем.

Со-пиролиз двухкомпонентных систем, составленных из бурого угля и различных отходов пластика, был проведен на лабораторной установке в реакторе с фиксированным слоем. Полученную смолу анализировали методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Приведена характеристика полученного со-карбонизата и данные по его дальнейшей активации в потоке водяного пара. Состав газовой фазы анализировали методом хроматографии. Определено, что 10%-ная добавка пластика в исследуемой смеси повышает выход смолы на 10-25% по сравнению с исходным бурым углем (контроль). Появление новых полос поглощения при 3150, 2625 см⁻¹ и 1320-1180 см⁻¹ в ИК-спектре указывает на деструкцию пластика и наличие в смоле кислородсодержащих и олефиновых соединений и накопление ароматических фрагментов (725 см⁻¹). Увеличение интенсивности сигналов в ¹H ЯМР-спектре в области 6,0-4,5 м.д. подтверждает наличие в смоле непредельных соединений. При этом выгруженный из реактора твердый остаток спекается в «королек». При дальнейшей его активации в водяном паре можно получать активные угли с хорошей удельной поверхностью. Анализ газовой фазы показал наличие в ней высокого содержания водорода и оксида углерода.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности термического способа переработки/утилизации двухкомпонентных смесей, составленных из бурого угля и различных отходов пластика.

Для цитирования: Шевкопляс В.Н. Термическая переработка отходов пластика в смеси с бурым углем // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 6 (166). С. 47-57. DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-47-57, EDN: WWDGAY

Введение

Существенное воздействие на окружающую среду оказывают различные отходы пластика,

что в первую очередь связано с большим спросом на его изделия для различных отраслей промышленности и широким ассортиментом

товаров бытового назначения. Согласно обзору [1], в мире ежегодно выпускается около 130 млн т пластмасс с годовым приростом в 10%. Основными достоинствами пластика являются его низкая плотность, высокая устойчивость к воздействию света, влаги, кислорода и различных химических реагентов в сочетании с хорошей технологической переработкой [2]. Из пластика получают широкий спектр изделий различной формы и свойств и продукции длительного пользования (пластин, профилей, труб и пленок). Использование пластика в качестве вторичного сырья позволяет не только экономить первичное минеральное сырье при его производстве, снизить потребление топлива, воды, электрической и тепловой энергии, но и существенно сократить выбросы в атмосферу вредных веществ, в частности, оксидов углерода, азота и серы.

Одним из наиболее распространенных пластиков, используемых для производства упаковки пищевых продуктов и напитков, является полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Из общего количества производимых в мире пластических масс (более 130 млн т) около 40% идет на производство упаковки, причем из этого количества около 47% расходуется на упаковку пищевых продуктов [1]. По данным работы [3], из общего количества твердых бытовых отходов (ТБО) до 30-40% приходится на использованную упаковку, в которой доля ПЭТФ составляет 12-17%, и в ближайшие два десятилетия эта цифра может превысить 50%. Проблема усугубляется тем, что отходы пластика (упаковочная тара, пустые пластиковые бутылки или емкости, содержавшие остатки масел и другую органику) после расходования содержимого должны возвращаться заводу-изготовителю на утилизацию. Однако в действительности отработанная тара остается в местах ее реализации, не перерабатывается, а такие способы утилизации, как складирование, вывоз и захоронение или сжигание, осуществляемые для уменьшения вредного воздействия на окружающую среду, не эффективны и потеряли свою актуальность.

Для решения возникшей глобальной проблемы расширился спектр подходов, с помощью которых проводится вторичная, третичная и последующая переработка отработанного «белого пластика» для получения товарной продукции с сохранением всех своих первоначальных физико-химических и потребительских свойств. Для этого широко применяют апробированные технологии, использующие сортировочные и моечные линии, дробильные и гранулирующие агрегаты и экструдеры для увеличения срока эксплуатации пластика в качестве экологически чистого продукта [2].

Однако основным недостатком вторичных технологий являются высокие требования к исходному органическому сырью, его физико-химическим свойствам и цветности, которые со временем ухудшаются и не позволяют рассматривать такой пластик в качестве экологически чистого полимерного продукта. В конечном счете все используемые технологии переработки «белого пластика» достигают своего предела по его качеству и не могут быть регенерированы традиционными методами, следовательно, пластик переходит в категорию «черного пластика». Такой пластик является наиболее грязным по составу и цветности, не может быть использован по своему первоначальному назначению, переходит в разряд более низкого качества и требует применения более радикальных технологических подходов для дальнейшего использования, частичной или полной утилизации.

Если учесть, что ежегодно в мире образуется около 370 млн т. отходов пластика, из которых только 9% перерабатывается, 80% вывозится на свалки и 11% регенерируется в энергию, то возникает необходимость в пересмотре норм существующего законодательства в области охраны окружающей среды с включением новых технологических подходов при производстве и утилизации упаковочных материалов [4]. Одним из таких технологических приемов может быть пиролиз, эффективный и экологически безопасный прием, позволяющий не только утилизировать, но и одновременно перерабатывать такой пластик с получением новых синтетических продуктов с широким спектром положительных свойств, имеющих большое потребительское значение [5-7]. Дополнительное преимущество термической утилизации пластика состоит в том, что присутствующая во вторичном полимерном сырье неорганическая часть не подвергается разрушению и ее можно отделить от органических веществ, оставляя в твердой фракции, что делает возможным ее извлечение для дальнейшего применения [8]. На примере полиэтилена и полипропилена было показано, что температуру пиролиза можно существенно снизить, если вводить в зону реакции гудрон или каменноугольный пек, которые являются хорошими гидрогенизирующими агентами, и при этом получать большое количество жидких алифатических углеводородов нормального и изо-строения [9].

При переработке отходов пластика в промышленных масштабах образуется пиролизный газ с высокой теплотворной способностью, который является источником углеводородного сырья или может быть использован в самом процессе пиролиза для снижения энергозатрат на проведение процесса.

Для моделирования процесса были приготовлены экспериментальные смеси, составленные из муниципальных пластиковых отходов – полиэтилена (низкой и высокой плотности), полипропилена-полистирола и полиэтилентерефталата. Первоначально для получения точной температуры деградаци/диссоциации весь процесс термодеструкции проводили в неизотермических условиях при трех различных скоростях нагрева 5, 10 и 20°C/мин с целью определения поведения образца в отношении времени, температуры и скорости нагрева и для определения оптимального температурного диапазона проведения процесса. Метод хроматографии показал, что состав газовой смеси, полученной в температурном интервале 450-600°C, характеризуется в основном алкенами и углеводородами ряда метана C₁-C₄ [10].

Поскольку переработка отходов пластмасс является довольно дорогостоящей и трудоемкой, в настоящее время акцент сместился на преобразование отходов пластмасс в энергетические продукты, из которых наиболее ценным продуктом является пиролизное масло. Дополнительное введение в термический процесс гомогенных катализаторов, например AlCl₃, может значительно улучшить качество масла, сократить время и энергопотребление процесса, а также удалить загрязнения отработанного пластика. Пиролизное масло, полученное из полиэтилена и полипропилена, по теплотворной способности (50-42 МДж/кг) сопоставимо с коммерческим топливом (дизельное топливо/бензин), – 42-46 МДж/кг, но по ряду других параметров (вид пластика, конструкция реактора пиролиза, температура, размер сырья, время реакции, скорость нагрева и катализаторы) уступает коммерческим образцам. Для улучшения физико-химических свойств, сравнимых с промышленным топливом, предлагается вводить в технологический цикл дополнительно установки по дистилляции и гидроочистке [4].

Установлено [11], что пиролиз органических отходов в объеме расплавленного свинца протекает за значительно меньшее время и при температуре 400-500°C достигается минимальное время пиролиза при максимальном выходе пиролизной жидкости для всего исследованного сырья. Фракционный состав получаемых продуктов в большей степени определяется составом исходного органического сырья, а влияние температуры – минимальное. Считается, что с экологической и практической точек зрения предпочтительным является метод двухстадийной пиролизической конверсии отходов пластика, в котором продукты пиролиза на второй стадии процесса подвергаются высокотемпературному каталитическому

крекингу с образованием синтез-газа [12]. Авторы [13] считают, что «пластиковый пиролиз» сам по себе имеет ограниченное решение. Совместный пиролиз полимеров с другими углеродсодержащими материалами рассматривается как перспективное направление утилизации отходов, которое предполагает совместный пиролиз отходов пластика с другими легкодоступными углеродсодержащими видами сырья с целью получения химических продуктов различных классов и энергетического топлива. Подчеркивается, что такой подход хорошо применим для развивающихся стран, которые обладают большими запасами угля и нефтяных источников энергии (биомасса). Отмечается, что в настоящее время большая часть исследований в этой области отводится переработке полимерно-биомассных смесей. Подтверждением вышесказанного могут быть результаты исследований, в которых в качестве второго компонента перерабатываемых полимерных использовались древесные опилки с добавлением модифицированного цеолита AGZ-10. Отмечается, что при массовом соотношении опилки-отходы пластика (1:1) и температуре 500°C выход углеводородов ряда бензола повышается на 18,9% по сравнению с коммерческим цеолитом ZSM-5 [14].

Показано [15], что пиролизная утилизация торфополимерных отходов, в которых содержание пластика составляет 10-20%, позволяет получать фракцию смолы, пиролизный газ, с высокой теплотой сгорания, что дает основание рассматривать его в качестве высокоэффективного энергоносителя при получении тепловой и электрической энергии. Ценность получаемого твердого остатка состоит в возможности использования его как в качестве строительного материала, так и в перспективе как сырья для изготовления различных сорбентов.

В работе [16] было показано, что физико-химические параметры исходной растительной биомассы (кукурузные початки) существенно влияют на выход смолы, твердого остатка и образование пиролизного газа при проведении микроволнового пиролиза в смеси с углем. Повышенное содержание летучих веществ увеличивает выход легкой фракции в смоле со-пиролиза на 18,5%. При этом твердый остаток характеризовался более упорядоченной кристаллической структурой и имел высокую удельную поверхность с хорошо развитой системой пор. Авторы считают, что полученные результаты создают теоретическую основу для совместного использования микроволнового со-пиролиза угля и растительных отходов, и это позволяет целенаправленно проводить термический процесс с получением продуктов с

прогнозируемыми физико-химическими свойствами.

Установлено [17], что добавка катионов кальция (Ca^{2+}) к смеси, составленной из угля и полистирола, проявляет широкое каталитическое действие. Во-первых, это усиливает крекинг полистирола с образованием дополнительного количества смолы за счет протекания реакций дегидрирования бензольного кольца с выделением водорода и/или последующего разрыва ароматической $\text{C}=\text{C}$ связи с образованием дополнительного количества низкомолекулярных летучих веществ, и, во-вторых, ускоряет протекание реакций конденсации смолистых фрагментов угля в полукокс. Изучено влияние добавки ПЭТФ к угольной шихте на выход, физико-химические и механические свойства получаемого кокса. Определено, что добавление ПЭТФ к шихте оказывало положительное влияние на выход кокса, его истинную плотность, объемное содержание трещин и среднюю отражательную способность, объем и поверхность пор, а также на образование ароматических структур в коксе. Однако прочностные свойства кокса и состав газа существенно не изменились, до тех пор, пока 20% угольной шихты не были заменены пластиком. Сделан вывод, что в данном направлении необходимо проведение дальнейших исследований с целью получения дополнительного количества экспериментальных данных [18].

Применительно к нашим условиям для повышения эффективности процесса пиролиза предлагается проводить переработку/утилизацию различных отходов пластика в смеси с низкосортными бурыми углями, запасы которых значительны, однако на сегодня они не находят широкого практического применения в различных процессах конверсии [19].

Целью данной работы было проведение со-пиролиза двухкомпонентных систем, составленных из БУ и различных отходов пластика, анализ полученных продуктов и пути их дальнейшего применения.

Методы

Для проведения исследований использовали бурые угли (БУ) Днепровского бассейна с содержанием $\text{C}^{\text{daf}} = 66,8\%$; $\text{H}^{\text{daf}} = 5,8\%$; $\text{O} + \text{N}^{\text{daf}} = 27,4\%$; $\text{W}^{\text{a}} = 47,4\%$; $\text{A}^{\text{d}} = 10,1\%$; $\text{S}^{\text{d}_t} = 4,1\%$; $\text{V}^{\text{daf}} = 61,0\%$. Для проведения со-пиролиза были взяты следующие отходы пластика:

- пластик-1 (П-1) – емкость из-под воды;
- пластик-2 (П-2) – емкость из-под автомобильного масла;
- пластик-3 (П-3) – емкость из-под охлаждающей жидкости;
- пластик-4 (П-4) – емкости из-под тормозной жидкости.

Со всеми перечисленными отходами, за исключением П-1, можно проводить со-пиролиз с минимальными экономическими затратами при сортировке, очистке и отмывке от маслянистых включений и других загрязнителей и углеродсодержащих материалов на стадии предварительной подготовки. Данная стадия сводится только к прессованию, дроблению и измельчению утилизируемого материала. Затем пластик непосредственно смешивается с БУ в определенных пропорциях и направляется на совместную переработку.

Со-пиролиз приготовленных смесей и БУ (контроль) проводили по методике [20]. Навеску БУ (фракция до 0,5 мм) предварительно высушивали до постоянного веса при 105°C и затем смешивали с измельченным пластиком в весовом соотношении 4,5:0,5 г, что соответствовало 10%-ной добавке пластика. Затем приготовленную смесь загружали в реактор с неподвижным слоем (20 см^3), вакуумировали и нагревали до температуры 800°C при скорости нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$. Процесс проводили в закрытой системе без давления. По окончании эксперимента весовым методом по выходу пирогенетической воды, смолы пиролиза, газа и твердого остатка определялся материальный баланс процесса по ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74).

Анализ полученной смолы на примере смеси БУ–П-1-10% проводили физико-химическими методами. Запись ИК-спектров проводилась на спектрометре Specord 75 IR в области $3800\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Отнесение основных полос рассчитывали по методике [21]. ^1H ЯМР-спектроскопия смолы была проведена на приборе «Bruker Avance II» (400 МГц) в растворе CD_2Cl_2 ; внутренний эталон – тетраметилсилан. Отнесение химических сдвигов протонов было сделано по данным работ [22-23].

Для получения активных углей (АУ) навеску со-карбонизата (1,5-2,0 г) загружали в реактор и нагревали в потоке водяного пара до температуры 800°C и активировали в течение 10 мин. Пар в реактор с со-карбонизатом подавали перед началом эксперимента. По окончании процесса АУ выгружали из реактора, взвешивали и затем подсчитывали его выход в процентах [24]. Для анализа газообразных продуктов использовали хроматограф ЛХМ-80.

Результаты исследования

Данные по выходу продуктов со-пиролиза при использовании двухкомпонентных систем приведены в Таблице 1. Определено, что 10%-ная добавка пластика в смеси позволяет повысить выход смолы со-пиролиза на 10-25% по сравнению с контролем (БУ).

Также можно отметить, что количественный выход смолы определяется природой утилизируемого отхода пластика. При

Таблица. 1. Материальный баланс со-пиролиза (800°C)

Table 1. Material balance of co-pyrolysis (800°C)

Образец	Добавка пластика, %	Выход продуктов, %daf			Конверсия, %daf
		смола	твердые	газы+вода*	
БУ	-	16,3	44,2	39,5	55,8
БУ-П-1	10	18,5	42,7	38,8	57,3
БУ-П-2	10	22,5	43,3	34,2	56,7
БУ-П-3	10	22,8	43,5	33,7	56,5
БУ-П-4	10	23,4	43,7	32,9	56,3

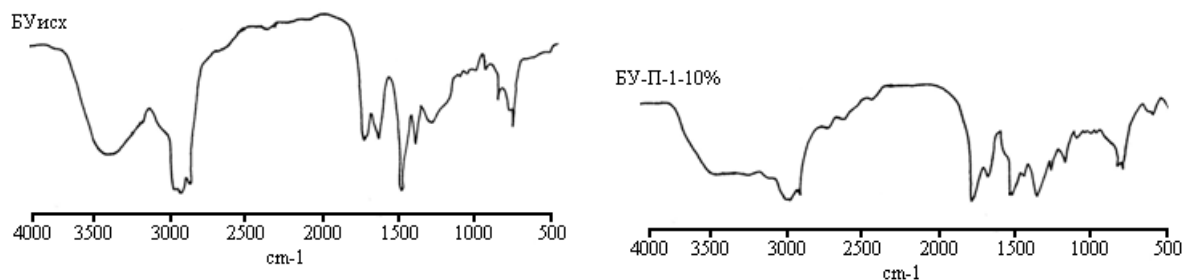
*Примечание: выход пиролизной воды в пределах $\pm 10\%$ 

Рис. 1. ИК-спектры смолы, полученной из БУ и исследуемой смеси БУ-П-1-10%

Fig. 1. IR-spectra of the tar obtained from the BC and test mixture BC-P-1-10%

Таблица. 2. Интенсивность полос поглощения ИК-спектров смолы (800°C)

Table 2. Intensity of absorption bands of IR- spectra of the tar (800°C)

Образец	см ⁻¹							
	3150	2940	2625	1700	1450	1320	1270	725
БУ	-	0,56	-	0,36	0,69	-	0,29	0,25
БУ-П-1-10%	0,33	0,34	0,12	0,58	0,51	0,36	0,51	0,32

этом при данных условиях эксперимента для всех исследуемых образцов общая конверсия органической массы превышает 55%.

На Рис. 1 для сравнения приведены ИК-спектры смолы, полученной из БУ и исследуемой смеси. Полуколичественная характеристика основных полос поглощения ИК-спектров смолы приведена в Таблице 2. Видно, что наличие добавки пластика в смеси ведет к снижению интенсивности полос поглощения при 2940 и 1450 см⁻¹ (C_{ал}-H связь CH₂- и CH₃- групп) при одновременном увеличении полос поглощения при 725 см⁻¹ (C_{ар}-H связь) и указывает на то, что в составе смолы увеличивается содержание ароматических фрагментов.

При этом повышение интенсивности полосы при 1270 см⁻¹ указывает на наличие в смоле свободных карбоксильных групп (C=O связь), а появление новых полос при 1320 и 1180 см⁻¹ (C-O связь эфиров) связано с протеканием реакций конденсации между отдельными фрагментами пластика и углем с образованием новых ароматических фрагментов.

Появление новой полосы поглощения при 3150 см⁻¹ указывает на наличие валентных колебаний неассоциированных OH- групп фенолов, а полоса при 2625 см⁻¹ может указывать на присутствие в смоле соединений, содержащих C=C связь непредельных углеводородов, в

основном олефинов. Интенсивность полосы поглощения при 3400 см⁻¹ (OH- группы фенолов) для смолы БУ выше, чем для смолы из исследуемой смеси, а полоса при 1600 см⁻¹ (C=C ароматическая связь) остается практически постоянной для обоих спектров смолы.

¹H ЯМР-спектры смолы (Рис. 2) имеют сигналы химических сдвигов, характерные для алифатических (3,0-0,5 м.д.) и ароматических протонов (8,0-6,0 м.д.), а область спектра (6,0-4,5 м.д.) характеризует наличие в смоле олефиновых (H_F) протонов.

Подсчитано (Таблица 3), что смола, полученная из исследуемой смеси (10% пластика), более ароматична по сравнению с контрольной смолой (БУ): доля H_{ар} = 12,2%, а H_{ал} = 87,8%. Соотношение протонов H_{ар}/H_{ал} в смоле составляет 0,14, а содержание олефиновых соединений (H_F) увеличивается в 5 раз по сравнению с контролем, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Из приведенной характеристики со-карбонизатов (Таблица 4) можно сделать вывод, что добавка пластика к углю положительно влияет на спекающую способность исследуемой смеси (БУ-П-1-10%). Видно, что из общего количества выгруженного из реактора карбонизата более 45% спекается в кусковой «королек».

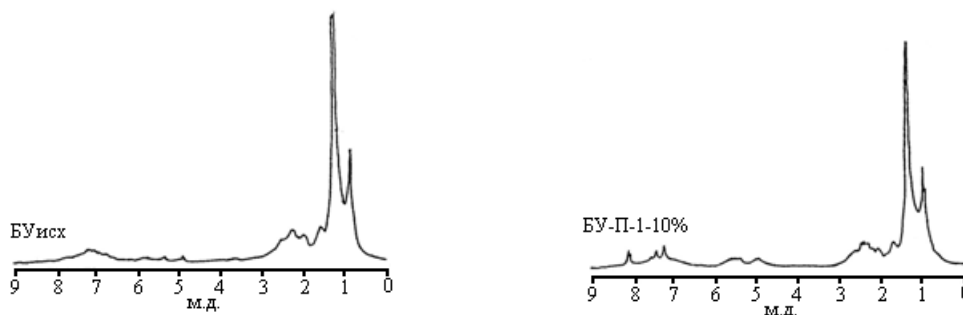


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры смолы, полученной из БУ и исследуемой смеси БУ-П-1-10%
 Fig. 2. ^1H NMR- spectra of tar obtained from BC and test mixture BC-P-1-10%

Таблица 3. Соотношение $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$ протонов в смоле со-пиролиза (800°C)

Table 3. $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$ ratio protons in co-pyrolysis tar (800°C)

Образец	Доля протонов, %			Соотношение $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$
	$\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_{\text{ал}}$	H_{F}	
БУ	11,9	88,1	1,3	0,13
БУ-П-1-10%	12,2	87,8	6,5	0,14

Таблица 4. Характеристика карбонизатов (800°C)

Table 4. Characteristics of carbonizates (800°C)

Образец	Выход со-карбонизата, %	Спекшийся в «королек», % (фракция более 0,5 мм)	Не спекшийся остаток, % (фракция 0-0,5 мм)
БУ	44,2	нет	100,0
БУ-П-1-10%	42,7	45,5	44,5

Таблица 5. Результаты активации (800°C, водяной пар, 10 мин)

Table 5. Activation results (800°C, water vapour, 10 min)

Образец	Карбонизация (800°C)		Активация (800°C)	
	Выход со-карбонизата, %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Выход АУ, %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
БУ	44,2	156	63,0	440
БУ-П-1-10%	42,7	124	81,7	210

Таблица 6. Состав газовой фазы, %

Table 6. Gas phase composition, %

Образец	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
БУ	3,7	12,1	44,2	25,0	7,0	4,0	4,0
БУ-П-1-10%	14,9	24,8	33,6	22,0	4,7	-	-

Из данных Таблицы 5 видно, что по предложенному методу можно получать АУ с удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 440 \text{ м}^2/\text{г}$ (для БУ), а из исследуемой смеси (БУ-П-1-10%) только $S_{\text{БЭТ}} = 210 \text{ м}^2/\text{г}$. Следовательно, при использовании таких двухкомпонентных систем в качестве сырья для получения АУ необходимо учитывать структуру и физико-химические особенности БУ и пластика, в сочетании с одновременной оптимизацией условий активации.

Данные Таблицы 6 позволяют сделать вывод, что газовая фаза со-пиролиза характеризуется повышенным содержанием водорода (14,9%), что в 2-3,5 раза выше по сравнению с БУ. Содержание CO увеличивается в 2 раза, а CO_2 снижается в 1,5 раза по сравнению с БУ. Видно,

что в газе, полученном из исследуемой смеси, отсутствуют пропан и бутан.

Обсуждение результатов

Анализ литературных источников показал, что проблема утилизации отходов пластика является интернациональной и глобальной. На сегодня определены основные загрязнители окружающей среды и предложены разные подходы к их утилизации. Одним из основных направлений исследований является выбор технологии и установление оптимальных параметров проведения процесса по утилизации различных отходов пластика. Положительным моментом для решения данной проблемы является то, что современное производство располагает высокоэффективными технологиями по переработке твердых горючих ископаемых с

получением продуктов с заданными свойствами.

В предлагаемой к рассмотрению работе автором приведен массив экспериментальных данных, позволяющих с помощью ряда физико-химических методов оценить эффективность термического процесса. Предполагено, что при проведении со-пиролиза БУ играет роль углеродной подложки, на которой происходит полная утилизация пластика. Следовательно, вовлечение в процесс переработки БУ позволяет увеличить насыпную плотность загружаемого материала, снизить текучесть пластика и таким образом увеличить выход целевого продукта, при одновременном снижении энергозатрат на проведение процесса.

содержащие ароматическое ядро, взаимодействуют с нелетучей составляющей угля с образованием высокомолекулярных фрагментов. В целом это ведет к образованию дополнительного количества летучих смолистых продуктов и спекшегося твердого остатка.

Анализ газовой фазы позволяет утверждать, что полученный газ обладает большим энергетическим потенциалом, в котором содержание синтез-газа достигает 39,7% и, следовательно, он может быть использован как в энергетике, так и в области органического синтеза.

Выводы

Основные преимущества предложенного способа совместной переработки/утилизации БУ с различными отходами пластика следующие:

1. Вовлечение в процесс переработки низкосортных БУ, которые до настоящего времени не находят широкого практического применения в различных термических процессах. Одновременно можно утилизировать большую группу «черного пластика», который нецелесообразно подвергать вторичной переработке известными технологическими приемами из-за особенностей своей структуры и физико-химических характеристик.

2. Увеличение выхода синтетических смолистых продуктов, которые являются сырьем для получения моторных топлив или углеводородов различных классов, например олефинов. Карбонизат можно использовать в качестве котельного топлива или направлять его на установки по активации. Газообразные продукты, обладающие высоким энергетическим потенциалом, могут быть использованы в качестве энергоносителя для установок по пиролизу или направлены на заводы органического синтеза.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FRES – 2023-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридланд В. С., Лившиц И. М. Твердые бытовые отходы как возобновляемый ресурс: европейский опыт // Теплофизика. 2011. № 1. С. 72–77.
2. Керницкий В. И., Жар Н. А. Переработка отходов ПЭТФ // Твердые бытовые отходы. 2015. № 5 (107). С. 17–23.
3. Соловьянов А. А. Пластики и окружающая среда // Твердые бытовые отходы. 2010. № 8. С. 38–41.
4. Faisal F., Rasul M. G., Jahirul M. I., Schaller D. Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products: A review on yields, properties, and production costs // Science of The Total Environment. 2023. Vol. 861. 160721. DOI: 0.1016/j.scitotenv.2022.160721.
5. Kalos M. Co-pyrolysis of carbochemical compounds with waste plastic material // DGMK – Tagungsbericht 9802. 1998. P. 271–278.
6. Muller D., Heschel W. Pyrolysis of plastic wastes in a novel continuous reactor for manufacturing of tailored activated carbon types // Eurocarbon-2000, Berlin, Germany, 2001. Vol. 1. P. 23–24.
7. Картель Н. Т., Герасименко В. В., Николайчук А. Д., Цыба Н. Н., Миронюк Т. И., Ковтун Г. А. Переработка полиэтиленовой крошки из пластиковой тары в высокопористый адсорбирующий материал // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2002. № 5. С. 35–38.
8. Ковалева Н. Ю., Раевская Е. Г., Роцин А. В. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор // Химическая безопасность. 2020. № 4(1). С. 48–78. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17004.
9. Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г. Пиролиз полиолефинов в высококипящих растворителях // Химия твердого топлива. 2013. № 4. С. 19–28. DOI: 10.7868/S0023117713040026.
10. Singh R. K., Rui B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste // Fuel. 2016. Vol. 174. P. 164–171. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.049.
11. Кошелев М. М., Ульянов В. В., Харчук С. Е. Исследование фракционного состава жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в жидком свинце // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 489–495. DOI: 10.31857/S004035712103009X.
12. Хасхачих В. В., Ларина О. М., Сычев Г. А., Герасимов Г. Я., Зайченко В. М. Пиролитические методы термической переработки твердых коммунальных отходов // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 3. С. 467–480. DOI: 10.31857/S0040364421030078.
13. Phakedi D., Ude A. U., Oladijo Ph. O. Co-pyrolysis of polymer waste and carbon-based matter as an alternative for waste management in the developing world // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021. Vol. 155. 105077.

DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105077.

14. Li F., Wang X., Gu H., Fu H., Ali A., Li Zh. Catalytic co-cracking of biomass and waste plastics with sawdust mediated ZSM-5 synthesized via activating gel process // *Fuel*. 2023. Vol. 332. 126141. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126141.

15. Лиштван И. И., Дударчик В. М., Крайко В. М., Ануфриева Е. В. Утилизация полимерных отходов пиролизом в композициях с торфом // *Природопользование*. 2022. № 1. С. 118–124. DOI: 10.47612/2079-3928-2020-1-118-124.

16. Wu L., Guan Y., Zhou J. U., Jiang X. U., Liu T., Pan J. Effects of variable amounts of volatiles in corn cob on microwave co-pyrolysis of low-rank coal and corn cob // *Fuel*. 2023. Vol. 332. 126133. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126133.

17. Wu B., Guo X., Qian X., Liu B. Insight into the influence of calcium on the co-pyrolysis of coal and polystyrene // *Fuel*. 2022. Vol. 329. 125471. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125471.

18. Havelcova M., Bickakova O., Sykorova I., Weishauptova Z., Melegy A. Characterization of products from pyrolysis of coal with the addition of polyethylene terephthalate // *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 154. P. 123–131.

DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.022.

19. Дрыгин М. Ю. Оценка перспектив добычи угля в Кузбассе // *Вестник Кузбасского ГТУ*. 2020. № 2(138). С. 87–96. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-2-87-96.

20. Скляр М. Г., Тютюнников Ю. Б. Химия твердых горючих ископаемых. Киев : Вища школа, 1985. 247 с.

21. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. : Изд-во МГУ, 2012. 54 с.

22. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимм Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. Тарасевича Б. Н., Сергеева Н. М. М. : Лаборатория знаний, 2014. 557 с.

23. Cookson D. J., Smitch B. E. Determination of the structures and abundances of alkanes and olefins in Fisher-Tropsch products using ^{13}C and ^1H n.m.r. methods // *Fuel*. 1989. Vol. 68, issue 7. P. 776–781.

24. Саранчук В. И., Русчев Д., Семенов В. К., Галушко Л. Я., Макарова К., Пащенко Л. В., Темерова Г. П. Окисление и самовозгорание твердого топлива. Киев : Наукова думка, 1994. 264 с.

© 2024 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Шевкопляс Владимир Николаевич, старший научный сотрудник, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», (283048, Россия, ДНР, г.о. Донецкий, г. Донецк, 283048, ул. Р. Люксембург, 70), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5595-9470>, e-mail: vladim.shevk@yandex.ru

Заявленный вклад авторов:

Шевкопляс Владимир Николаевич - постановка исследовательской задачи, обзор соответствующей литературы, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

THERMAL PROCESSING OF PLASTIC WASTES MIXED WITH BROWN COAL

Vladimir N. Shevkoplyas

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

*for correspondence: vladim.shevk@yandex.ru



Abstract.

Traditional waste disposal methods do not meet the criteria of today, and the formation and accumulation of the so-called "black plastic," which practically does not decompose over a long period of time, involves the search for new approaches to its disposal. One of the promising areas may be a thermal method for the joint processing/disposal of various plastic wastes

Article info

Received:

01 August 2024

Accepted for publication:

22 November 2024

Accepted:

02 December 2024

Published:

05 December 2024

Keywords: brown coal; plastic wastes; co-pyrolysis; tar; carbonizate; gas phase; IR- and ¹H NMR-spectroscopy; activation..

mixed with low-grade brown coal.

Co-pyrolysis of two-component systems composed of brown coal and various plastic wastes were carried out in a laboratory plant in a fixed-bed reactor. The resulting tar was analyzed by IR- and ¹H NMR- spectroscopy. Characteristics of the obtained co-carbonate and data on its further activation in a stream of water vapour are given. The composition of the gas phase was analyzed by chromatography. It was determined that a 10% plastic additive in the test mixture increased the tar yield by 10-25% compared to the original brown coal (control). The appearance of new absorption bands at 3150, 2625 cm⁻¹ and 1320-1180 cm⁻¹ in the IR- spectrum indicates plastic degradation and the presence of oxygen-containing and olefinic compounds in the tar and accumulation of aromatic fragments (725 cm⁻¹). Increased intensity signals in the ¹H NMR- spectrum in the range of 6.0-4.5 ppm confirm the presence of unsaturated compounds in the tar. At the same time, the solid residue discharged from the reactor is sintered into a "cake." With its further activation in water vapor, it is fashionable to obtain active coals with a good specific surface area. Analysis of the gas phase showed a high content of hydrogen and carbon monoxide in it. Research results indicate the prospects of a thermal method for the processing/disposal of two-component mixtures composed of brown coal and various plastic wastes.

For citation: Shevkoplyas V.N. Thermal processing of plastic wastes mixed with brown coal. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2024; 6(166):47-57. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-47-57, EDN: WWDGAY

REFERENCES

- Friedland V.S., Livshits I.M. Solid household waste as a renewable resource: European experience. *Thermophysics*. 2011; (1):72–77. (In Eng.)
- Kernitsky V.I., Zhar N.A. PET waste processing. *Solid household waste*. 2015; (5.107):17–23. (In Russ.)
- Solovyanov A.A. Plastics and Environment. *Municipal solid waste*. 2010; (8):38–41. (In Russ.)
- Faisal F., Rasul M.G., Jahiril M.I., Schaller D. Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products: A review on yields, properties, and production costs. *Science of The Total Environment*. 2023; 861:160721. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160721.
- Kalos M. Co-pyrolysis of carbochemical compounds with waste plastic material. *DGMK – Tagungsbericht 9802*. 1998; 271-278. (In Eng.)
- Muller D., Heschel W. Pyrolysis of plastic wastes in a novel continuous reactor for manufacturing of tailored activated carbon types. *Eurocarbon-2000*, Berlin, Germany. 2001; 1:23–24. (In Eng.)
- Cartel N.T., Gerasimenko V.V., Nikolaychuk A.D., Tsyba N.N., Mironyuk T.I., Kovtun G.A. Processing polyethylene crumbs from plastic containers into highly porous absorbent material. *Ecotechnology and resource saving*. 2002; (5):35–38. (In Russ.)
- Kovaleva N.Yu., Raevskaya E.G., Roshchin A.V. Pyrolysis of plastic waste. Overview. *Chemical safety*. 2020; (4.1):48–78. (In Russ.) DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17004.
- Andreikov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Pervova M.G. Pyrolysis of polyolefins in high-boiling solvents. *Solid fuel chemistry*. 2013; (4):19–28. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0023117713040026.
- Singh R.K., Rui B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel*. 2016. 174:164–171. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.049.
- Koshelev M.M., Ulyanov V.V., Kharchuk S.E. Study of the fractional composition of liquid pyrolysis products of solid organic waste in liquid lead. *Theoretical foundations of chemical technology*. 2021; 55(4): 489–495. (In Russ.) DOI: 10.31857/S004035712103009X.
- Khaskhachikh V.V., Larina O.M., Sychev G.A., Gerasimov G.Ya., Zaichenko V.M. Pyrolytic methods of thermal processing of municipal solid waste. *Thermal physics of high temperatures*. 2021; 59(3):467–480. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0040364421030078.
- Phakedi D., Ude A. U., Oladijo Ph. O. Co-pyrolysis of polymer waste and carbon-based matter as an alternative for waste management in the developing world. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021; 155:105077. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105077.
- Li F., Wang X., Gu H., Fu H., Ali A., Li Zh. Catalytic co-cracking of biomass and waste plastics with sawdust mediated ZSM-5 synthesized via activating gel process. *Fuel*. 2023; 332:126141. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126141.
- Lishtvan I.I., Dudarchik V.M., Kraiko V.M., Anufrieva E.V. Disposal of polymer waste by pyrolysis in peat compositions. *Nature management*. 2022; (1):118124. (In Eng.) DOI: 10.47612/2079-3928-2020-1-118-124.

16. Wu L., Guan Y., Zhou J. U., Jiang X. U., Liu T., Pan J. Effects of variable amounts of volatiles in corn cob on microwave co-pyrolysis of low-rank coal and corn cob. *Fuel*. 2023; 332:126133. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126133

17. Wu B., Guo X., Qian X., Liu B. Insight into the influence of calcium on the co-pyrolysis of coal and polystyrene. *Fuel*. 2022; 329:125471. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125471.

18. Havelcova M., Bicakova O., Sykorova I., Weishauptova Z., Melegy A. Characterization of products from pyrolysis of coal with the addition of polyethylene terephthalate. *Fuel Processing Technology*. 2016; 154:123–131. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.022.

19. Drygin M.Yu. Assessment of coal production prospects in Kuzbass. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2020; (2.138): 87–96. (In Russ.) DOI: 10.26730/1999-4125-2020-2-87-96.

20. Sklyar M.G., Tyutyunnikov Yu.B. Chemistry of solid combustible minerals. Kyiv: Visha School; 1985. 247 s.

21. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. M.: Publishing House of Moscow State University; 2012. 54 p.

22. Silverstein R., Webster F., Kimm D. Spectrometric identification of organic compounds / Per. from English B.N. Tarasevich, N.M. Sergeeva. M.: Laboratory of knowledge; 2014. 557 p.

23. Cookson D.J., Smith B.E. Determination of the structures and abundances of alkanes and olefins in Fisher-Tropsch products using ^{13}C and ^1H n.m.r. methods. *Fuel*. 1989; 68(7):776–781. (In Eng.)

24. Saranchuk V.I., Rushev D., Semenenko V.K., Galushko L.Ya., Makarova K, Pashchenko L.V., Temerova G.P. Oxidation and spontaneous combustion of solid fuel. Kyiv: Naukova Dumka; 1994. 264 p.

© 2024 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Vladimir N. Shevkoplyas, major research scientist (L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, (283048, Russia, DNR, Donetsk, R. Luxemburg St., 70), PhD Sc. in Chemistry, major research scientist, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5595-9470>, e-mail: vladim.shevk@yandex.ru

Contribution of the authors:

Vladimir N. Shevkoplyas – setting a research task, reviewing relevant literature, collecting and analyzing data, conclusions, writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

