

УДК 620.97

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Хутская Н.Г., Еремейчик А.С.

Белорусский национальный технический университет

В работе рассматриваются перспективы проблемы утилизации пластиков методом термохимической конверсии пиролиза.

Анализ основных методов утилизации пластиков показал, что среди прочих видов термохимической конверсии пиролиз является достаточно перспективным. В то время как захоронение данного типа отходов является экологически вредным, вторичная переработка не всегда представляется возможной и целесообразной, а традиционное сжигание пластиковых отходов при температурах порядка 600-800°C чревато образованием вредных веществ, которые будут выбрасываться в атмосферу [1-8].

В работе приведены результаты расчетов равновесного состава продуктов пиролиза сухого ($W=0\%$) и влажного смеси пластиков ($W=5\%$) в зависимости от основных режимных условий процесса – температуры ($T= 473-1073$ К) и давления ($p = 0,1-1,2$ МПа). Смесь пластиков состоит из полиэтилентерефталата (ПЭТ), полиэтилена низкого и высокого давления (ПНД и ПВД), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС). Элементный состав сухой и влажной смеси пластика в массовых долях приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав смеси пластиков

Влажность	С, мас %	Н, мас %	О, мас %
W=0%	59,32	9,21	31,47
W=5%	56,27	7,39	31,34

Расчеты выполнены с помощью программы *CHEMCAD* методом минимизации свободной энтальпии Гиббса для равновесной смеси газовых и конденсированных компонентов.

Функция Гиббса для смеси компонентов имеет вид:

$$G = \sum_{k=1}^K \overline{g}_k N_k \quad (1)$$

где \overline{g}_k - энергия Гиббса k-го компонента, N_k - число молей k-го компонента в системе, k – число химических компонентов в системе.

Для смесей идеальных газов и идеальных растворов функция Гиббса k -го компонента задается выражением:

$$\bar{g}_k = g_k(T, P) + RT \ln X_k, \quad (2)$$

где $g_k(T, P)$ - функция Гиббса чистого компонента, определенная при заданных температуре и давлении, R – универсальная газовая постоянная, X_k - мольная доля k -го компонента.

Равновесный состав системы при заданных температуре и давлении определяется путем минимизации выражения (1) при ограничениях, накладываемых исходным атомарным составом реагентов.

При расчетах учитывались любые возможные продукты конверсии, включая конденсированный (твердый или связанный) углерод C , мольная концентрация которых превышала $0.5 \cdot 10^{-5} \%$.

При использовании программы *CHEMCAD* для расчета равновесного состава продуктов конверсии смеси пластиков:

1) для начала работы необходимо открыть окно программы *Select Components*.

В данном окне необходимо выбрать все вещества, которые изначально входят в состав и вещества, которые ориентировочно будут образовываться на выходе после процесса пиролиза. В связи с тем, что состав пластика точно не определен, а известны только массовые доли входящих компонентов, т.е. углерода, водорода и кислорода, то исходя из этих данных были составлены ориентировочные формулы в формате $C_xH_yO_z$. По результатам ориентировочного расчета для сухого материала $C_{15}H_{26}O_6$, для влажного $C_{19}H_{30}O_8 + H_2O$. Затем данные формулы разбили на более простые вещества, в связи с тем, что в данной программе отсутствуют большие полимерные звенья. В результате в качестве исходных веществ для сухого пиролиза были выбраны CH_2O (метаналь), C_3H_8 (пропан), C_6H_6 (бензол); для влажного пиролиза были выбраны CH_2O (метаналь), C_2H_4 (этилен), C_3H_4 (пропин), C_6H_6 (бензол) и H_2O (вода).

2) затем в окне *Thermodynamics Wizard* необходимо выбрать интересующие в исследовании параметры. В данной работе этими параметрами являлись заданные температуры и давление

В данном окне сначала задаем диапазон температур в градусах Кельвина (*Temperature Min* 473,15 К и *Temperature Max* 1073,15 К), затем – давления в Паскалях (*Pressure Min* 50000 Па и *Pressure Max* 1200000 Па). Далее сохраняем эти данные

3) Затем в основном окне программы необходимо построить схему процесса. В данном случае она состоит из трех элементов: вход отходов,

реактор и выход продуктов. Схема строится при помощи панели All UntOps,

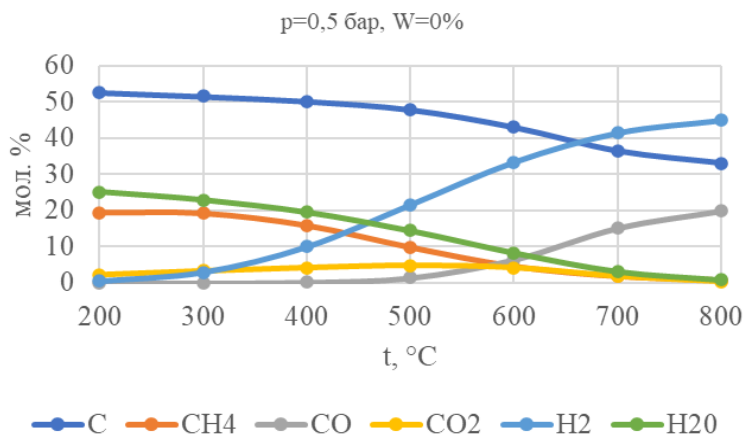
4) Для каждой схемы задаем давление и температуру..

5) Вводим исходные данные: температура и давление исходных веществ, а также состав исходных веществ

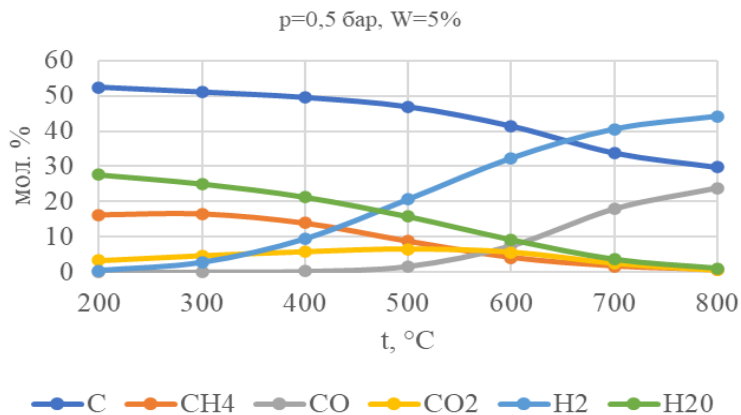
6) На главной панели основного Окна необходимо запустить программу. Для этого необходимо нажать на кнопку Play (зеленая стрелка на панели инструментов).

В появившемся окне отражаются все параметры и их значения, участвующие в расчетах, а также массовый состав продуктов конверсии смеси пластиков при различных значениях температуры и давления

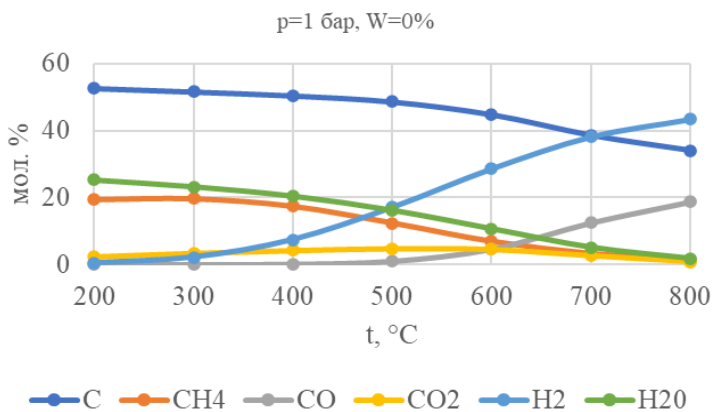
Полученные в ходе расчета данные переносим в программу Microsoft Office Excel, с помощью которой строим необходимые графики зависимостей.



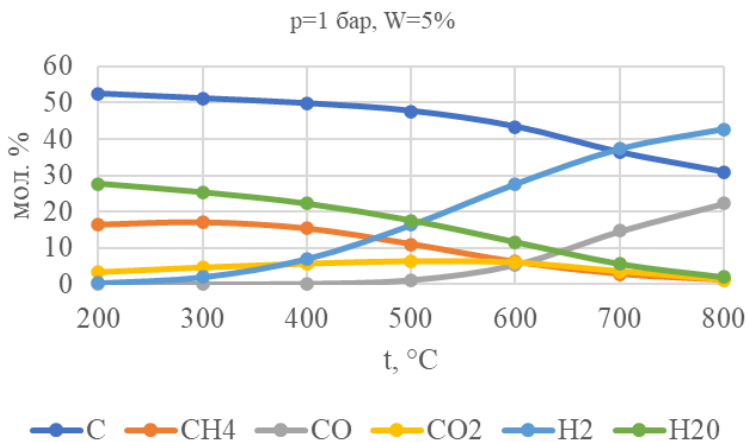
a)



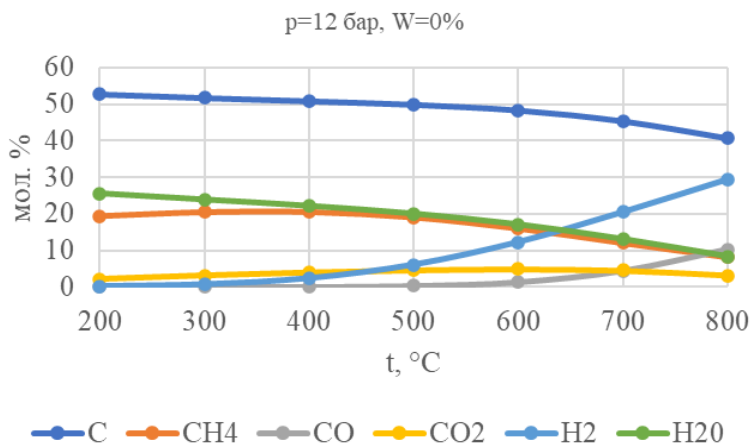
б)



в)



г)



д)

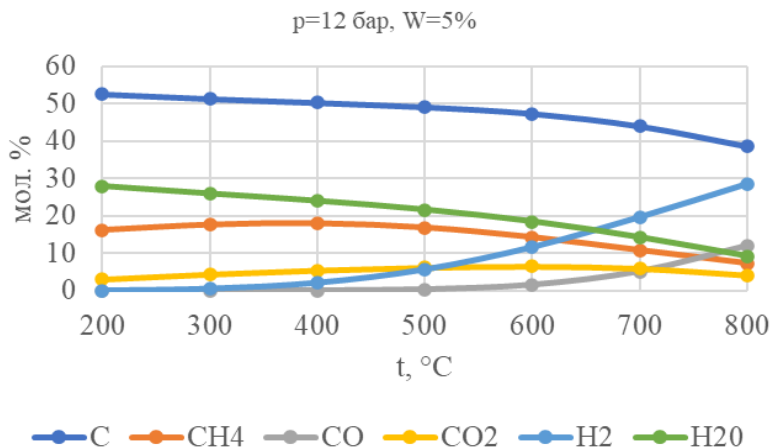


Рис.1 Равновесный мольный состав продуктов пиролиза смеси пластиков (с влажностью W=0% и W=5%) в зависимости от температуры и давления (а-е)

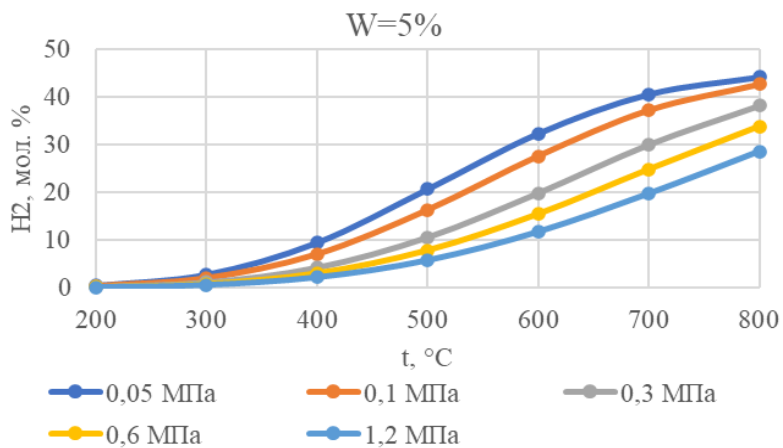


Рис.2. Мольный выход H₂ в зависимости от температуры и давления

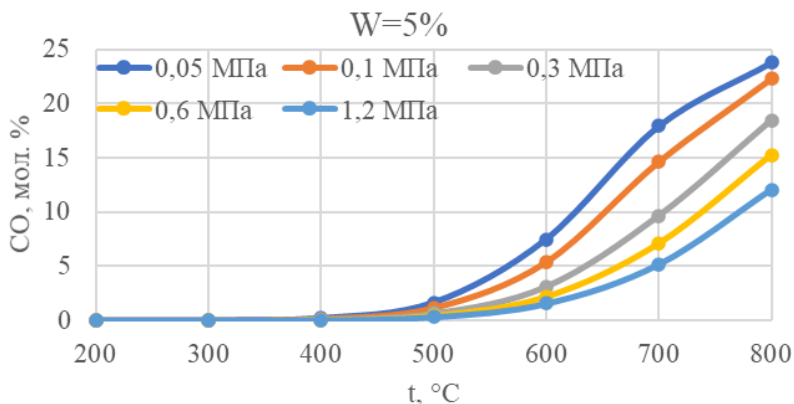


Рис.3. Мольный выход CO в зависимости от температуры и давления

Мольная доля твердого углерода в продуктах реакции уменьшается с ростом влажности материала (например, при давлении 0,05 МПа при 0% влажности – 33,1%, при 5% - 29,8%) вследствие явления паровой конверсии. При увеличении температуры мольный выход твердого углерода снижается (например, при атмосферном давлении и влажности 0% снижается на 18%). С увеличением давления в области высоких температур происходит увеличение выход твердого углерода на 7% при сухом пиролизе и на 9% при влажном.

Выход CO с увеличением влажности материала увеличивается приблизительно на 2-5% в диапазоне высоких температур. С ростом температуры мольный выход моно оксида углерода увеличивается, причем в диапазоне 500-800°C наблюдается наиболее быстрый рост (например, при 0,05 МПа от 0% до 19%), а при низких температурах (200-300°C) выход моно оксида углерода приближается к равному нулю. С увеличением давления при высоких температурах наблюдается снижение мольного выхода моно оксида углерода, например, при сухом пиролизе от 19,9% до 10,3%.

Мольная доля водорода слабо зависит от влажности материала. Однако, следует отметить, что верхний предел функции растет буквально на 1-2% при увеличении влажности материала с 0 до 5% в области более высоких температур и невысоких давлений. До температуры 300°C выделение водорода практически не происходит, однако при достижении данной температуры наблюдается активное увеличение мольной доли вещества, что связано с паровой конверсией метана и углерода.

Увеличение влажности смеси пластиков слабо снижает выход метана. Тем не менее, с ростом температуры мольная доля метана уменьшается с 19% до 0,7% при давлении 0,05 МПа. Далее с ростом давления наблюдается повышение нижнего предела выхода данного продукта в области высоких температур от 0,7% до 8,1%, верхний предел остается неизменным.

При пиролизе смеси пластиков наблюдается разбавление водяным паром остальных продуктов, поэтому, как правило, мольная концентрация пара растет с ростом влажности материала и, как можно заметить, снижается с ростом температуры в результате реакций паровой конверсии метана и углерода. Давление слабо влияет на мольный выход продукта.

При пиролизе смеси пластиков массовый выход диоксида углерода варьируется в среднем от 0,4% до 4,9% в сухой смеси и от 0,6% до 6,5% во влажной смеси. Максимальный массовый выход наблюдается в среднем интервале температур (500-700°C). Изменение давления фактически не влияет на объемный выход диоксида углерода.

Литература

1. Бузова О.В., Новикова В.О. Переработка пластиковых отходов // Агентство международных исследований. — 2017. — с. 134—136.
2. Национальная стратегия по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года [Текст]: Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 28.07.2017 №567. — 2017. — с. 1-48.
3. Welle F., Franz R. Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data. — 2011. — Вып. 28, № 1. — с. 115—126.
4. Emblem A. Plastics properties for packaging materials // Woodhead Publishing Limited. — 2012. — с. 287—309.
5. Венедиктов Н.Л. Пластические массы. Свойства, способы переработки, области применения. — ТюмГНГУ. — 2001.
6. Mehdi Sadat-Shojai, Gholam-Reza Bakhshandeh. Recycling of PVC wastes // Polymer Degradation and Stability. — 2011. — с. 404—415.