

В. И. Романовский, аспирант; В. Н. Марцунь, канд. техн. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТХОДОВ ИОНИТОВ

In the given work the results of researches thermodestruction waste products ion – exchange resins in a range of temperatures 50–600°C are submitted. The output fractions in dependence about temperatures of pyrolysis, and also their quantitative and qualitative structure are determined.

В Республике Беларусь ведется целенаправленная работа по совершенствованию системы обращения с отходами. Большое внимание уделяется переработке отходов, содержащих синтетические полимеры, что позволяет вовлечь в оборот значительное количество вторичных материальных ресурсов. Однако, несмотря на успехи в области рециклинга полимерных отходов, некоторые из них не находят применения. К таким относятся отходы, характеризующиеся сложным многокомпонентным составом (полимерные композиты), а также материалы, содержащие синтетические сетчатые полимеры (фенопласты и аминопласты, иониты, эластомеры и др.).

При невозможности переработки полимерсодержащих отходов в изделия различного назначения их размещают на полигонах. Альтернативой захоронению является термическое обезвреживание (переработка). Пиролиз, сжигание таких отходов оправданы в том случае, если обеспечивается эффективное обезвреживание отходящих потоков (выбросов, сбросов) и использование образующихся продуктов переработки [1, 2]. При пиролизе некоторых полимерсодержащих отходов с высоким выходом могут быть получены исходные мономеры и другие ценные продукты.

Объектом исследований были отработанные ионообменные смолы: сильноосновный анионит АВ-17-8 и сильнокислотный катионит КУ-2-8. Наибольшее количество данных отходов образуется в процессах водоподготовки. В настоящее время они не используются и размещаются на полигонах твердых коммунальных отходов или ведомственных полигонах.

В отличие от многих полимерных материалов отработанные иониты не содержат наполнителей, пигментов, стабилизаторов, армирующих компонентов и поэтому могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для пиролитической переработки.

Информация о термостойкости и химических превращениях при повышенных температурах, которая необходима для выбора технологических параметров пиролиза отходов ионитов, отсутствует.

В связи с этим целью работы было изучение влияния термообработки на химические и фазовые превращения отходов ионитов для обоснования условий проведения их пиролитической переработки.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: изучена термическая стойкость ионитов в интервале температур 50–600°C; установлен вещественный состав фракций; определен выход отдельных фракций при пиролизе.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на аппарате TA Instrument (США) в атмосфере азота, скорость нагрева 10°C/мин. Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на аппарате DSC 2010 (французской фирмы DU PONT), оснащенный термоячейкой с отделениями для образца сравнения и исследуемых композиций.

Элементный анализ проводили путем сжигания соответствующих образцов с последующим анализом летучих компонентов методом газовой хроматографии с использованием анализатора CHNS фирмы Elementar vario EL III с детектором по теплопроводности.

Состав фракций определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Пиролиз отходов проводили на установке, представляющей собой герметично выполненный металлический реактор цилиндрической формы с электрообогревом, в одном из торцов которого расположен люк для загрузки и выгрузки отходов. Требуемый состав газовой среды пиролиза обеспечивается подачей в реактор газа или газовой смеси из баллона через редуктор с заданным расходом. Контроль температуры процесса осуществлялся с помощью термопары. Удаляемые при пиролизе продукты проходили холодильник, охлаждаемый водой, и барботажное устройство, заполненное водой. При пиролизе отбирали три фракции: твердую (остаток в реакторе), жидкую (конденсат после холодильника) и газообразную, прошедшую холодильник и сорбированную водой в поглотителе.

Анализ термограмм (рис. 1, 2) и результатов дифференциальной сканирующей кало-

риметрии исследуемых образцов свидетельствует о значительном отличии в термостойкости анионита и катионита. Для катионита характерна многостадийная термодеструкция, которая протекает в интервале температур 274–520°C. Однако общая потеря массы для катионита в сравнимых условиях значительно меньше, чем для анионита. На начальных участках термограмм в интервале температур 60–200°C отмечается потеря массы (до 26% для анионита и до 23% для катионита), что обусловлено удалением воды и сорбированных газов.

Для анионита в интервале температур 200–320°C потеря массы составляет 22%. Исследование состава выделяющихся веществ при пиролизе отходов ионитов показало, что в этом температурном интервале из полимерной матрицы удаляются преимущественно азотсодержащие соединения – диметиламин и триметиламин. Наиболее интенсивно этот процесс идет в интервале температур 280–290°C. Данные соединения не полностью конденсируются в холодильнике и сорбируются водой в поглотителе.

В интервале температур 320–470°C потеря массы составляет 46%. Продукты термодеструк-

ции в основном представлены ароматическими соединениями (бензол, толуол, ксилолы, стирол и др.), которые выделяются при пиролизе в виде конденсата плотностью около 0,8 г/см³.

Конденсат, образующийся при пиролизе ионита, представлен двумя фракциями – фракцией с плотностью 1,0 г/см³, содержащей диметиламин и триметиламин, и фракцией с плотностью 0,8 г/см³, содержащей преимущественно ароматические соединения.

Для катионитов в интервале температур 270–570°C потеря массы составляет 22%. Термодеструкция с заметным выходом продуктов разложения наблюдается при температуре выше 450°C.

В данном температурном интервале продукты термодеструкции удаляются в виде конденсата и водного раствора (в поглотителе). В конденсате и водном растворе в наибольшем количестве присутствуют кислородсодержащие ароматические соединения (бензальдегид, фенол, ацетофенон, бензойная кислота и др.). Серосодержащие соединения в жидких и газообразных продуктах пиролиза катионита обнаружены в незначительных количествах.

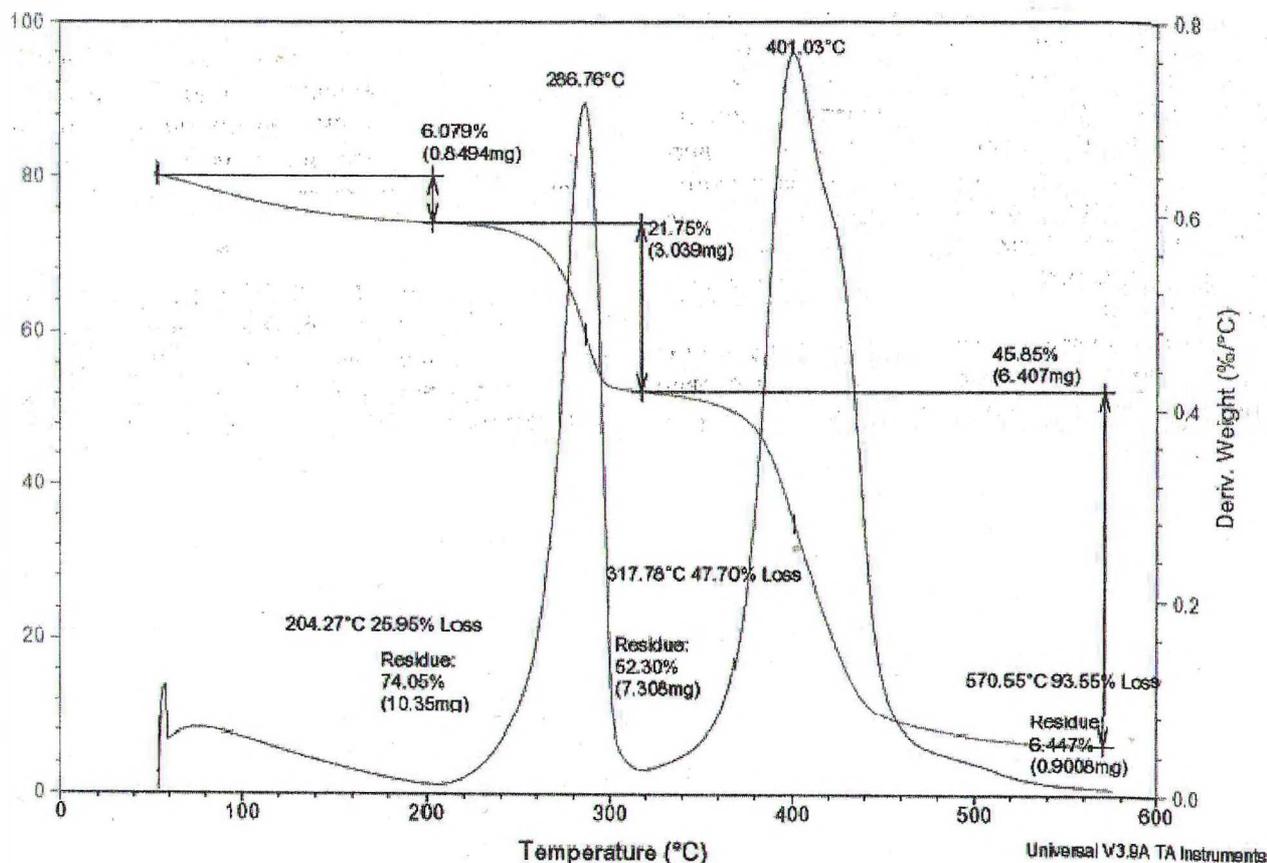


Рис. 1. Термограмма анионита

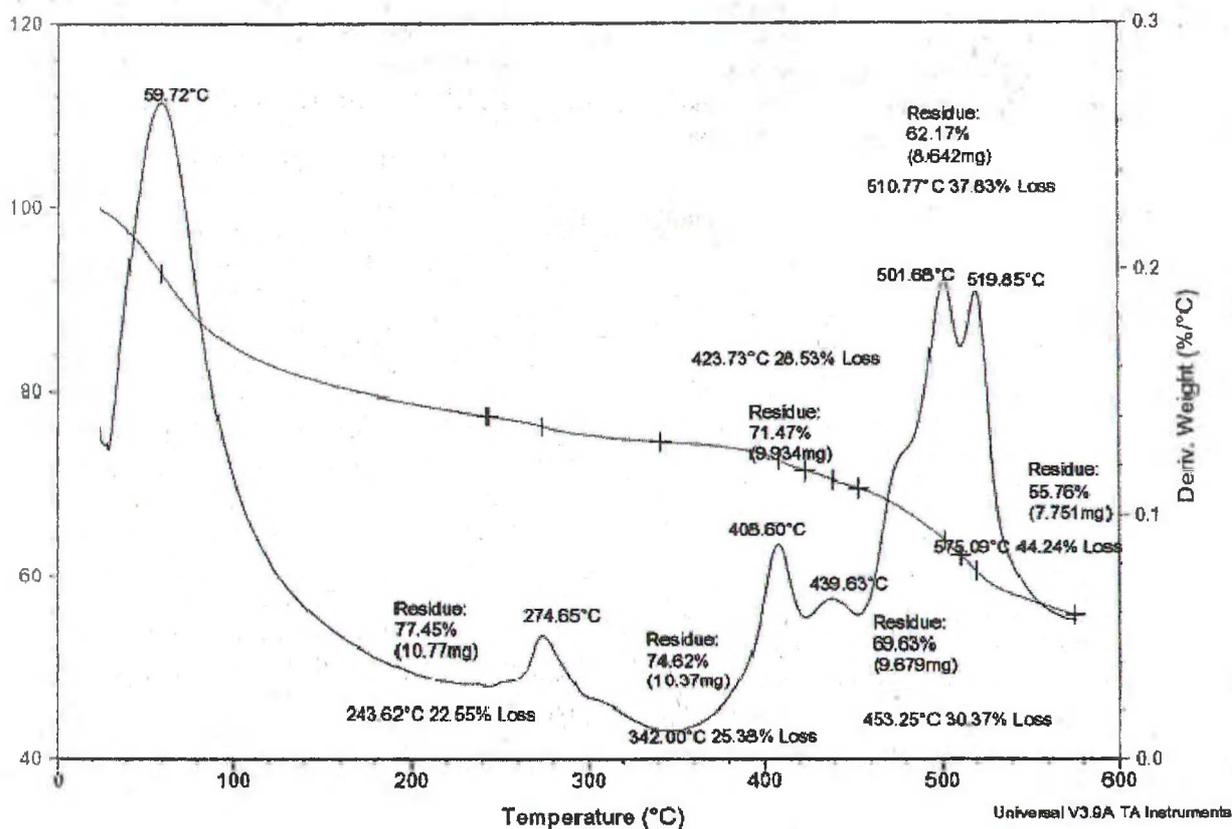


Рис. 2. Термограмма катионита

Данные термогравиметрии подтверждаются результатами определения выхода отдельных фракций при пиролизе отходов ионитов. При увеличении температуры пиролиза с 350 до 600°C для отходов анионита доля газообразных продуктов пиролиза закономерно увеличивается. Для отходов катионита с увеличением температуры пиролиза доля газообразных продуктов пиролиза несколько уменьшается.

Таким образом, в результате исследования термодеструкции отходов ионитов обоснован температурный режим проведения пиролиза,

установлен состав и выход отдельных фракций продуктов пиролиза. Показано, что пиролиз отходов высокоосновного анионита целесообразно проводить при температуре, не превышающей 520°C, отходов сильнокислотного катионита – при температуре не выше 580°C.

Литература

1. Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 250 с.
2. Пальгунов П. П. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 482 с.