

*В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева*

## СО-ПИРОЛИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В СМЕСИ С БУРЫМ УГЛЕМ ДНЕПРОВСКОГО БАССЕЙНА

Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, г. Донецк  
Донецкий национальный технический университет

Предложен термический способ переработки углеродсодержащих отходов (УСО) в смеси с бурым углем (БУ) Днепровского бассейна. Методом дериватографии изучена динамика термодеструкции БУ, УСО и смесей на их основе в интервале температур 20–900°C и определены основные параметры процесса ( $\Delta m$ ,  $V_{\Delta m}$  и  $E_{\text{акт}}$ ). Показано, что оптимальной температурой для проведения Со-пиролиза смесей БУ со смывочными нефтяными отходами (СНО) является температура 450–500°C, а для смесей из БУ и пластика – 800°C. Эти условия позволяют получать из смесей до 29–21,7% смолы, что в 1,7–1,3 раза выше, чем из БУ. Методом ИК-спектроскопии охарактеризован структурно-групповой состав смол Со-пиролиза, согласно которому они обогащены алифатическими соединениями и с низким содержанием фенольных и карбоксильных групп.

В настоящее время в Украине большая часть отходов пластика вывозится на полигоны, подвергается захоронению или сжигается. Многие хранилища отходов представляют угрозу здоровью людей и состоянию окружающей среды. Сжигание полимерных отходов приводит к потере ценного углеродного сырья. В последнее время все более остро стоит проблема создания экологически безопасных ресурсосберегающих методов термической переработки углеродсодержащих отходов (УСО), которые позволяют получать новые товарные продукты, альтернативные продуктам из нефти и газа. В качестве УСО можно использовать упаковочную тару, пустые пластиковые бутылки или емкости, содержавшие высокомолекулярные масла, фенолформальдегидные смолы и полистирол. Одним из путей переработки УСО является их конверсия в синтетический газ [1]. Второй путь – гидрогенизация с целью получения жидких углеводородов, или совместная переработка со смолой пиролиза угля, при которой УСО являются дополнительным сырьем для получения разнообразных синтетических продуктов [2]. Авторами [3–4] предлагается на первом этапе перерабатывать УСО в жидкие и газообразные продукты, а твердый остаток (карбонизат) использовать в качестве сырья для получения активных углей. В ряде работ [5–7] показано, что введение в угольную шихту УСО в качестве пластифицирующей добавки позволяет существенно улучшить технологические характеристики получаемого кокса. Оптимизация температурных режимов позволяет управлять ходом реакций деструкции или конденсации, и, таким образом, расширить диапазон получаемых химических продуктов

[8–9]. Однако, существенным недостатком указанных выше способов переработки УСО является высокая температура процесса и низкий выход целевых продуктов, что ведет к удорожанию процесса. Ранее было показано, что переработку УСО целесообразно проводить в смеси с бурыми углями Днепровского бассейна, запасы которых значительные, однако они не имеют практического применения в различных процессах конверсии [10–11].

Целью данной работы было установление оптимальных температурных режимов Со-пиролиза бурого угля и различных видов УСО по данным дериватографии и пиролиза.

Для проведения исследований использовали бурый уголь (БУ) Днепровского бассейна ( $C^{\text{daf}}=66,8\%$ ;  $H^{\text{daf}}=5,8\%$ ;  $O+N^{\text{daf}}=27,4\%$ ;  $V^{\text{daf}}=61,0$ ;  $A^{\text{d}}=10\%$ ;  $S^{\text{d}}=4,1\%$ ) и различные виды УСО: смывочные нефтяные отходы – СНО<sub>М</sub> (Мариуполь) и СНО<sub>О</sub> (Одесса), отходы пластика – полиэтилен (ПЭ), полистирол (ПС) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Исследование закономерностей термодеструкции БУ, УСО и приготовленных на их основе смесей (фракция  $\leq 0,2$  мм) проводили на дериватографе Q–1500 системы Паулик–Паулик–Эрдеи в платиновом тигле с крышкой. Навеску образцов (200–500 мг) нагревали до температуры 900°C со скоростью 10°C/мин. По кривым ДТГ и ТГ определяли температуры максимумов скорости потери массы, температурный интервал эндоэффекта основного термического разложения (ОТР) и температуру максимума ( $T_{\text{max}}$ ) скорости потери массы, величину потери массы

( $\Delta m$ ), скорость потери массы ( $V_{\text{Дм}}$ ) на разных стадиях процесса. На стадии ОТР рассчитывали эффективную энергию активации ( $E_{\text{акт}}$ ) процесса [12].

Со-пиролиз исследуемых смесей БУ и УСО (2–5 г) крупностью 0–0,5 мм проводили в реакторе с неподвижным слоем со скоростью 25°С/мин до конечной температуры 450, 500 и 800°С. По окончании эксперимента подсчитывали материальный баланс процесса и анализировали полученные продукты.

ИК-спектры смол Со-пиролиза регистрировали на спектрометре UR-20 в области 3800–400 см<sup>-1</sup>. Оптическую плотность (E) полос поглощения рассчитывали по методике, описанной в работе [13]. Для оценки влияния добавки УСО на состав полученных смол использовали отношение оптических плотностей  $E_x/E_{1600}$ , где  $E_x$  – оптическая плотность исследуемой полосы поглощения, а  $E_{1600}$  – плотность полосы сравнения, в качестве которой использовали полосу при 1600 см<sup>-1</sup> (C=C связь) [14].

Ранее было показано [10], что использование метода дериватографии на первоначальном этапе исследований позволяет не только изучить ход термодеструкции углей, но и оценить их термохимическую совместимость с УСО различных видов с целью их дальнейшей совместной переработки. Основным критерием такой совместимости является близость интервалов ОТР для углей и УСО. Кроме того, анализ кривой ДТГ позволяет установить оптимальную температуру для проведения Со-пиролиза.

Анализ дериватограмм образцов БУ, СНО<sub>О</sub> и их смесей показал, что кривые ДТГ имеют два пика потери массы, соответствующие удалению воды и первичному разложению ОМ (табл. 1). Для образца СНО<sub>М</sub> пик удаления воды отсутствует, а интервал ОТР включает несколько отдельных пиков на кривой скорости потери массы, которые указывают на наличие в составе СНО<sub>М</sub> легкокипящих фракций. Определено, что температурные интервалы начала и конца ( $T_{\text{н}}-T_{\text{к}}$ ) ОТР для БУ, СНО<sub>М</sub> и СНО<sub>О</sub> составляют 175–440, 200–480 и 260–480°С соответственно, а местоположение основного температурного максимума ( $T_{\text{макс}}$ ) для исследуемых образцов колеблется в пределах 370–420°С. Также в интервале ОТР наблюдаются наи-

большие значения потери массы ( $\Delta m=287,7, 500,0$  и  $564,0$  мг/г) и скорость потери массы ( $V_{\text{Дм}}=9,9; 32,9$  и  $20,1$  мг/г·мин). Рассчитанные значения  $E_{\text{акт}}$  для БУ, СНО<sub>М</sub> и СНО<sub>О</sub> составляют 30, 65 и 46 кДж/моль соответственно.

Анализ кривых ДТГ для смесей БУ–СНО<sub>О</sub> (20–40%) показал (табл. 1), что их температурные интервалы ОТР практически совпадают, а температура  $T_{\text{макс}}$  колеблется в пределах  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Значения  $\Delta m$  и  $V_{\text{Дм}}$  существенно растут с увеличением количества СНО<sub>О</sub> (40–60%) в смеси с БУ от 530,0 до 579,0 мг/г или от 14,5 до 18,8 мг/г·мин соответственно. При этом количество добавки СНО<sub>О</sub> влияет на ход термодеструкции исследуемых смесей, на что указывают разные величины  $E_{\text{акт}}$  (56–82 кДж/моль). Этот факт может быть следствием неаддитивности системы БУ–СНО<sub>О</sub>.

Таблица 1  
Потеря массы ( $\Delta m$ ) и скорость потери массы ( $V_{\text{Дм}}$ ) образцами в интервале температур 20–500°С (по данным ДТГ)

Образец	Температурный интервал, °С			Дм, мг/г	V <sub>Дм</sub> , мг/г·мин	E <sub>акт</sub> , кДж/моль
	T <sub>н</sub>	T <sub>макс</sub>	T <sub>к</sub>			
БУ	20	100	175	99,6	0,6	30
	175	370	440	288,0	9,9	
СНО <sub>М</sub>	200	273	280	128,0	15,2	65
	280	285	320	168,0	46,8	
	320	330	360	189,0	49,7	
	360	400	480	500,0	32,9	
СНО <sub>О</sub>	80	132	180	490,0	51,0	46
	260	420	480	564,0	20,1	
БУ–СНО <sub>О</sub> 20%	80	135	200	81,0	6,3	56
	220	420	475	418,0	14,5	
БУ–СНО <sub>О</sub> 40%	80	135	220	61,0	5,1	63
	220	410	475	530,0	18,7	
БУ–СНО <sub>О</sub> 60%	100	130	180	56,0	6,4	82
	230	410	500	579,0	18,8	

Рассчитанные величины потери массы (%) по кривой ТГ исследуемыми образцами (БУ, СНО<sub>М</sub> и СНО<sub>О</sub>) на разных стадиях процесса в температурном интервале 20–900°С (табл. 2) показывают, что до температуры 200°С максимальную потерю массы имеет СНО<sub>О</sub> – 45,6%. По-видимому, нагрев СНО<sub>О</sub> до температуры 200°С приводит к разрушению водно-нефтяной эмуль-

Таблица 2  
Потеря массы ( $\Delta m$ ) образцами в интервале температур 20–900°С (по данным ТГ)

Образец	Потеря мас.% ( $\Delta m/^\circ\text{C}$ )							
	До 200	300	400	500	600	700	800	900
БУ	12,3	19,2	34,8	43,3	50,0	56,4	62,8	69,5
СНО <sub>М</sub>	1,0	30,1	75,0	99,9	100	–	–	–
СНО <sub>О</sub>	45,6	47,1	61,2	91,3	91,8	92,8	93,7	94,7
БУ–СНО <sub>О</sub> 20%	8,2	14,8	34,2	52,0	56,6	60,7	63,3	65,3
БУ–СНО <sub>О</sub> 40%	7,7	14,8	38,3	60,2	63,3	66,8	69,9	70,9
БУ–СНО <sub>О</sub> 60%	5,9	10,7	39,7	67,6	70,3	74,1	76,8	79,5

сии и удалению из образца воды. Для  $\text{СНО}_M$  и БУ потеря массы до  $200^\circ\text{C}$  составляет 1,0 и 12,3% соответственно. Интенсивное газовыделение для  $\text{СНО}_M$  начинается при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , для БУ – при температуре более  $300^\circ\text{C}$  и для  $\text{СНО}_O$  – около  $400^\circ\text{C}$ . Температурный интервал интенсивного газовыделения для БУ составляет  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  ( $\Delta m=34,8\text{--}62,8\%$ ), для  $\text{СНО}_M$  –  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $\Delta m=30,1\text{--}99,9\%$ ), а для  $\text{СНО}_O$  –  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $\Delta m=91,3\%$ ). Дальнейшее повышение температуры ( $600\text{--}900^\circ\text{C}$ ) не приводит к существенной потере массы  $\text{СНО}_O$  ( $\Delta m=91,8\text{--}94,7\%$ ).

При термодеструкции смеси БУ– $\text{СНО}_O$  (20–60%) потеря массы образцами в интервале температур до  $200^\circ\text{C}$  составляет 8,2–5,9%. Началом интенсивного процесса газовыделения можно считать температуру  $400^\circ\text{C}$ . Наибольшая скорость потери массы смесей БУ– $\text{СНО}_O$  (20–60%) достигается в интервале температур  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , где значения  $\Delta m$  достигают 52,0–67,6% ( $500^\circ\text{C}$ ). Дальнейшее повышение температуры ( $>500^\circ\text{C}$ ) не приводит к существенной потере массы образцами и при  $900^\circ\text{C}$  составляет 65,3–79,5%.

При температуре ниже  $600^\circ\text{C}$  полностью происходит деструкция  $\text{СНО}_M$  (100,0%), а деструкция  $\text{СНО}_O$  составляет 91,3%. Следовательно, данные дериватографии показывают, что оптимальными температурами проведения Со-пиролиза смесей являются: для смеси БУ– $\text{СНО}_M$  –  $450^\circ\text{C}$ , а для смеси БУ– $\text{СНО}_O$  –  $500^\circ\text{C}$ .

Согласно данным табл. 3, дериватограммы ПЭ, ПС и смеси ПЭ–ПС не содержат воду. Положение температуры  $T_{\max}$  на кривой ДТГ для этих образцов колеблется в пределах  $400\text{--}425^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что на дериватограммах ПЭ, ПС и смеси ПЭ–ПС имеется два эндоэффекта, связанных с интенсивной потерей массы. Это свидетельствует о неоднородности их структуры. Все образцы характеризуются высокими значениями  $\Delta m$  и  $V_{\text{Дм}}$  в интервале температур ОТР ( $\Delta m=896,4$  и  $854,9$  мг/г соответственно). Рассчитанные значения  $E_{\text{акт}}$  для ПЭ, ПС и ПЭ–ПС (227,3, 205,4 и 196,9 кДж/моль соответственно) значительно превышают значения  $E_{\text{акт}}$  для БУ. Это указывает на то, что термодеструкция пластика (ПЭ, ПС) и смеси ПЭ–ПС протекает при более высоких температурах и с большими энергетическими затратами.

Из табл. 3 видно, что на кривых ДТГ исследуемых смесей БУ–ПЭ и БУ–ПС с содержанием пластика 20% имеют четыре пика потери массы: первый – связан с удалением воды, а второй, третий и четвертый – с удалением летучих продуктов. При этом наличие добавки 20%-ной добавки ПЭ и ПС существенно влияет на ход термодеструкции смеси. Подтверждением этому являются более низкие значения потери массы образцами при  $T_{\max}$  ( $375\text{--}425^\circ\text{C}$ ) – 306,9–265,6 мг/г и скорости потери массы ( $V_{\text{Дм}}=20,46\text{--}$

19,32 мг/г·мин). Также в интервале ОТР и значительно снижается энергии активации ( $E_{\text{акт}}=57,8$  и  $40,9$  кДж/моль) процесса по сравнению с ПЭ и ПС (227,3 и 205,4 кДж/моль соответственно). Следовательно, термодеструкция исследуемых смесей протекает с меньшими энергетическими затратами, что существенно повышает эффективность проведения процесса.

Таблица 3

Потеря массы ( $\Delta m$ ) и скорость потери массы ( $V_{\text{Дм}}$ ) образцами в интервале температур  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  (по данным ДТГ)

Образец	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$			$\Delta m$ , мг/г	$V_{\text{Дм}}$ , мг/г·мин	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль
	$T_{\text{н}}$	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{к}}$			
БУ	20	100	175	99,6	0,582	30
	175	370	440	287,7	9,91	
ПЭ	315	425	480	896,4	51,22	227,3
	480	500	540	45,7	5,08	
ПС	310	405	450	782,4	48,9	205,4
	450	490	530	73,4	7,73	
ПЭ–ПС 50–50%	300	400	455	854,9	41,85	196,9
	455	465	545	49,8	3,62	
БУ–ПЭ 20%	20	80	170	92,4	5,44	57,8
	170	225	320	144,0	8,73	
	320	410	455	306,9	20,46	
	455	485	550	125,0	8,93	
БУ–ПС 20%	20	80	485	99,6	6,23	40,9
	185	250	300	121,7	9,94	
	300	375	420	265,6	19,32	
	425	470	540	155,0	11,27	

В табл. 4 приведены данные по потере массы в процентах исследуемыми образцами в температурном интервале  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  (по ТГ), из которых следует, что до  $200^\circ\text{C}$  значения  $\Delta m$  для ПС и смеси ПЭ–ПС составляет 4,5 и 1,7% соответственно. Видно, что интенсивное газовыделение для образцов ПЭ, ПС и смеси ПЭ–ПС начинается только при температурах  $400^\circ\text{C}$  и выше. С увеличением температуры интенсивность термодеструкции ПЭ, ПС и ПЭ–ПС усиливается и при  $600^\circ\text{C}$  потеря массы для смеси ПЭ–ПС достигает 96,3%, а для ПЭ и ПС 98,8 и 94,5 мг/г соответственно. Следовательно, температурный интервал наиболее интенсивного газовыделения для образцов ПЭ, ПС и смеси ПЭ–ПС находится в области  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ . При температуре  $600^\circ\text{C}$  потеря массы образцами достигает 98,8, 94,5 и 96,3% соответственно.

Из табл. 4 следует, что добавка ПЭ или ПС (20%) к БУ заметно влияет на скорость газовыделения смеси. В интервале температур до  $200^\circ\text{C}$  значения  $\Delta m$  для смеси БУ–ПЭ и БУ–ПС составляют 10,1 и 10,5 мг/г соответственно. Интенсивное газовыделение начинается при температуре  $400^\circ\text{C}$ , а температурным интервалом наибольших значений потери массы для смесей БУ–ПЭ

Потеря массы ( $\Delta m$ ) образцами в интервале температур 20–900°C (по данным ТГ)

Образец	Потеря мас.% ( $\Delta m/^\circ\text{C}$ )							
	до 200	300	400	500	600	700	800	900
БУ	11,1	19,9	33,2	44,3	52,8	61,4	69,7	81,3
ПЭ	–	1,3	26,6	96,7	98,8	99,6	–	–
ПС	4,5	8,2	37,5	92,1	94,5	95,0	95,4	–
ПЭ–ПС	1,7	5,0	50,6	94,6	96,3	–	–	–
БУ–ПЭ 20%	10,1	20,1	38,0	60,3	72,3	82,9	91,3	92,4
БУ–ПС 20%	10,5	22,1	44,8	60,3	71,2	85,8	90,8	91,3

и БУ–ПС является область 400–800°C ( $\Delta m=38,0$ –91,3 и 44,8–90,8% соответственно).

Как следует из табл. 5, при пиролизе БУ (450°C) выход смолы составляет 16,4%, а общая его конверсия достигает 41,1%. При Со-пиролизе смеси БУ–СНО<sub>М</sub> можно получить до 28,9% смолы и 40,3% газообразных продуктов. Общая конверсии смеси (смола и газы) составляет 69,2%. С увеличением содержания добавки СНО<sub>М</sub> в смеси до 50% выход смолы по сравнению с БУ, повышается в 1,7 раза.

Таблица 5

Материальный баланс Со-пиролиза смеси, составленной из БУ и СНО<sub>М</sub> (температура 450°C, время – 30 мин)

Образец	Добавка СНО <sub>М</sub> , %	Выход продуктов со-пиролиза, мас.%			Конверсия ОМ, мас.%
		смола	твердые	газы	
БУ	–	16,4	58,9	24,7	41,1
БУ–СНО <sub>М</sub>	20	18,9	47,4	33,7	52,6
БУ–СНО <sub>М</sub>	40	25,1	37,9	37,0	62,1
БУ–СНО <sub>М</sub>	50	28,9	30,8	40,3	69,2

Согласно данным табл. 6, при проведении Со-пиролиза (500°C) смеси БУ–СНО<sub>О</sub> также можно получить значительное количество смолы (25,1%) и газообразных продуктов (39,3%). Общая конверсия смеси при содержании добавки 60% достигает 64,4%.

Таблица 6

Материальный баланс Со-пиролиза смеси, составленной из БУ и СНО<sub>О</sub> (температура 500°C, время – 30 мин)

Образец	Добавка СНО <sub>О</sub> , %	Выход продуктов со-пиролиза, мас.%			Конверсия ОМ, мас.%
		смола	твердые	газы	
БУ	–	16,4	58,9	24,7	41,1
БУ–СНО <sub>О</sub>	20	17,5	49,5	38,0	50,5
БУ–СНО <sub>О</sub>	40	21,2	44,5	34,3	55,0
БУ–СНО <sub>О</sub>	60	25,1	35,6	39,3	64,4

Таким образом, на основании данных дериватографии и пиролиза можно утверждать, что смеси, составленные на основе БУ и СНО<sub>М</sub>, или СНО<sub>О</sub> целесообразно использовать в процессе

низкотемпературного пиролиза для получения смолистых продуктов, газа и обугороженного твердого топлива.

Проведение Со-пиролиза смесей БУ–ПЭ и БУ–ПС целесообразно осуществлять при температуре 800°C (табл. 3–4). При этом одновременно со смолой можно также получать и значительное количество газообразных продуктов (табл. 7). Видно, что при пиролизе различных видов пластика образуется 40–42,0% газообразных продуктов и более 45,0% смолы, что в 2,9 раза выше, чем при пиролизе собственно БУ. Общая конверсия пластика достигает 87,4–89,5%.

Таблица 7

Материальный баланс Со-пиролиза смеси, составленной из БУ, ПЭТФ, ПЭ и ПС (температура 800°C, время – 0 мин)

Образец	Добавка пластика, %	Выход продуктов со-пиролиза, мас.%			Конверсия ОМ, мас.%
		смола	твердые	газы	
БУ	–	16,4	58,9	24,7	41,1
ПЭТФ	–	46,5	12,1	41,4	87,9
ПЭ	–	47,2	10,5	42,3	89,5
ПС	–	45,5	12,6	40,9	87,4
ПЭ–ПС	50:50	46,1	11,9	42,0	88,1
БУ–ПЭТФ 20%	20	22,8	37,8	39,4	62,2
БУ–ПЭ 20%	20	22,9	37,2	39,9	62,8
БУ–ПС 20%	20	21,7	40,1	38,2	59,9

При Со-пиролизе смесей, составленных из БУ и пластика, выход смолы может достигать 21,7–22,8% (или в 1,3–1,4 раза выше, чем из БУ), а количество газообразных продуктов – до 38,0–40,0%. После проведения процесса остается значительное количество со-карбонизата (41,2–50,1%), который в дальнейшем можно использовать для получения адсорбентов.

В табл. 8 приведены данные по Со-пиролизу трехкомпонентных смесей, составленных из БУ, ПЭ и СНО<sub>О</sub>. Видно, что из смеси БУ–ПЭ–СНО<sub>О</sub> можно получить 33,7% смолы, когда доля добавки ПЭ–СНО<sub>О</sub> в смеси составляла 25%. При этом по сравнению с пиролизом бурого угля выход смолы из смеси увеличился более чем в 2 раза.

Общая конверсия ОМ предложенной смеси в смолу, и газы может достигать 58,8%.

Таблица 8

**Материальный баланс Со-пиролиза смеси, составленной из БУ–ПЭ–СНО<sub>0</sub> (температура 800°С, время – 0 мин)**

Образец	Добавка ПЭ–СНО <sub>0</sub> , %	Выход продуктов со-пиролиза, мас. %			Конверсия ОМ, мас. %
		смола	твердые	газы	
БУ	–	16,4	58,9	24,7	41,1
БУ–ПЭ–СНО <sub>0</sub>	6,25	22,3	50,1	27,6	49,9
БУ–ПЭ–СНО <sub>0</sub>	12,5	25,7	48,8	25,5	51,2
БУ–ПЭ–СНО <sub>0</sub>	25,0	33,7	41,2	25,1	58,8

Таким образом, использование предложенных двух- и трехкомпонентных смесей, составленных из БУ и различных УСО, позволяет получать дополнительное количество смол, которое в 1,7–2,0 раза больше по сравнению с количеством смолы, полученным из бурого угля.

В табл. 9–10 приведена полуколичественная характеристика состава смол Со-пиролиза, полученных из смеси БУ–СНО. Из табл. 9 видно, что с увеличением содержания в смеси добавки СНО<sub>М</sub> в смоле значительно повышается доля алифатических фрагментов (полосы при 2920, 1450 и 1380 см<sup>-1</sup>) по сравнению со смолой из БУ. Одновременно снижается относительная интенсивность полосы при 1700 см<sup>-1</sup> (С=О связь карбониллов), а полосы поглощения при 3400 см<sup>-1</sup> и 1270 см<sup>-1</sup> изменяются незначительно. Относительная интенсивность полос поглощения в области спектра 1150–750 см<sup>-1</sup> растет с увеличением содержания добавки СНО<sub>М</sub> в смеси.

Из данных табл. 10 следует, что на ИК-

спектрах смол Со-пиролиза БУ–СНО<sub>0</sub> также значительно повышается относительная интенсивность полос поглощения при 2920, 1450 и 1380 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полосы при 1700 см<sup>-1</sup> снижается. Относительная интенсивность полос поглощения ароматического водорода (960–750 см<sup>-1</sup>) также повышается с увеличением количества добавки СНО<sub>0</sub> в смеси.

Анализ ИК-спектров показывает, что полученные смолы обогащены алифатическими фрагментами и обеднены кислородсодержащими соединениями. Такие смолы в дальнейшем могут быть использованы в качестве сырья для получения моторного и котельного топлива.

Таким образом, методом дериватографии определены оптимальные условия проведения Со-пиролиза смесей, составленных из БУ и различных видов УСО, и рассчитаны основные параметры процесса в интервале температур 20–900°С. Показано, что для проведения Со-пиролиза смесей БУ–СНО оптимальными являются интервал температуры 450–500°С. При этом из исследуемых смесей можно получать до 29,0% смолы, что в 1,7 раза выше по сравнению с пиролизом БУ. Для смесей, составленных из БУ и различных видов пластика (ПЭ, ПС) проведение Со-пиролиза возможно в более широком интервале температур, в частности, в условиях среднетемпературного пиролиза (до 800°С), при котором одновременно со смолой (22,0%) можно получать до 38,0–40,0% газов, и со-карбонизат – сырье для получения адсорбентов.

Сравнительный анализ продуктов пиролиза и Со-пиролиза методом ИК-спектроскопии показал, что смолы Со-пиролиза обогащены алифатическими соединениями (2920, 1450 и 1380 см<sup>-1</sup>), в них заметно ниже содержание фенольных (3400 см<sup>-1</sup>) и карбонильных (1700 см<sup>-1</sup>) групп.

Таблица 9

**Относительная оптическая плотность ( $E_x/E_{1600}$ ) полос поглощения ИК-спектров смол Со-пиролиза, полученных из смеси БУ–СНО<sub>М</sub> при температуре 450°С и времени – 30 мин**

Добавка СНО <sub>М</sub>	$E_x/E_{1600}$								
	3400	2920	1700	1450	1380	1270	1150	960	750
БУ	1,14	1,93	1,39	1,75	1,14	0,82	0,57	0,30	0,57
20%	1,00	17,20	1,25	3,50	1,75	1,00	0,60	0,40	0,60
40%	0,88	10,88	1,19	4,75	2,00	0,94	0,69	0,44	0,75
50%	0,97	23,57	1,14	6,0	2,71	1,00	0,71	0,57	0,86

Таблица 10

**Относительная оптическая плотность ( $E_x/E_{1600}$ ) полос поглощения ИК-спектров смол Со-пиролиза, полученных из смеси БУ–СНО<sub>0</sub> при температуре 500°С и времени – 30 мин**

Добавка СНО <sub>0</sub>	$E_x/E_{1600}$								
	3400	3350	2920	1700	1450	1270	1150	960	750
БУ	1,39	–	5,64	1,32	2,43	0,75	0,50	0,21	0,50
20%	0,77	0,81	3,65	1,23	2,69	0,88	0,69	0,42	0,62
40%	0,67	0,75	12,67	1,13	3,00	0,92	0,67	0,42	0,67
60%	0,72	1,10	12,30	0,90	2,60	0,70	0,50	0,40	0,60

Можно заключить, что предлагаемый способ совместной термической переработки БУ с УСО является эффективным ресурсосберегающим методом, который позволяет получать широкий набор синтетических продуктов, являющихся альтернативой нефти и природному газу, а также утилизировать различные виды УСО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fink M., Fink J.K.* Usage of waste products from thermal recycling of plastics waste in enhance oil recovery or in-situ coal conversion // DGМК – Tagungsbericht 9802. – 1998. – P.237-244.
2. *Kalos M.* Co-pyrolysis of carbochemical compounds with waste plastic material // DGМК – Tagungsbericht 9802. – 1998. – P.271-278.
3. *Muller D., Heschel W.* Pyrolysis of plastic wastes in a novel continuous reactor for manufacturing of tailored activated carbon types // Eurocarbon-2000, Berlin, Germany. – 2000. – Vol.1. – P.23-24.
4. *Переработка* полиэтиленовой крошки из пластиковой тары в высокопористый адсорбирующий материал / Картель Н.Т., Герасименко Н.В., Николайчук А.Д., Цыба Н.Н., Миронюк Т.И., Ковтун Г.А. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 5. – С.35-38.
5. *Sakurovs R.* Interactions between coking coals and plastics during co-pyrolysis // Fuel. 2003. – Vol.82. – № 15-17. – P.1911-1916.
6. *Co-processing* of single plastic waste streams in low temperature carbonization / Uzumkesici E.S., Casal-Banciella

M.D., McRae C., Snape C.E., Taylor D. // Fuel. – 1999. – Vol.78. – № 14. – P.1697-1702.

7. *Notura S., Kenji K.* The effect of plastic size on coke quality and coking pressure the co-carbonization of coal/plastic in coke oven // Fuel. – 2006. – Vol.85. – № 1. – P.47-56.

8. *Парфенюк А.С., Антонюк С.И., Топоров А.А.* Диоксины: проблема техногенной безопасности технологий термической переработки углеродистых отходов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 6. – С.40-44.

9. *Горда В.И., Кульченко В.В.* Энергетический комплекс утилизации бытовых отходов на базе высокотемпературного электропириролиза // Донбас-2020: Охорона довкілля та екологічна безпека: Сб. докл. науч.-практ. конф. – 2001. – Т.1. – С.169-172.

10. *Термодеструкция* низкосортного бурого угля Украины с пластиком / Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Булыга О.С., Исаева Л.Н., Шендрик Т.Г. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 2. – С.120-124.

11. *Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Булыга О.С.* Характеристика смол Со-пириролиза, полученных из смеси бурого угля и отходов пластика, методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С.169-174.

12. *Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б.* Химия твердых горючих ископаемых. – К.: Вища шк., 1985. – 247 с.

13. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 327 с.

14. *Характеристика* смол пириролиза углеобразователей и углей ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии / В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, С.С. Зубцов, С.Н. Лящук // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С.175-179.

Поступила в редакцию 8.04.2013