

УДК 661.183.2 66.081.3.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИКАРБОНАТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Сурков А.А., Глушанкова И.С., Балабенко Н.А.

ФБГОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Пермь, e-mail: alex.a.surkov@gmail.com.

Исследована возможность переработки отходов сотового поликарбоната для получения эффективных углеродных адсорбентов методом химической активации. Изучено влияние условий активации гидроксидом калия и азотной кислотой на структурные и сорбционные свойства получаемых углеродных адсорбентов. Установлено влияние соотношения активирующего реагента (гидроксида калия и азотной кислоты) и поликарбоната на формирование микропористой структуры получаемых активных углей и обоснованы оптимальные условия проведения процесса синтеза. Показано, что проведение процессов синтеза в присутствии реагентов позволяет снизить температуру процесса, сократить время выдержки образцов, осуществить процесс в одну стадию. При этом получаемые сорбционные материалы не уступают по своим свойствам известным маркам промышленных активных углей типа БАУ-А, КАУ.

Ключевые слова: поликарбонат, карбонизат, химическая активация, гидроксид калия, азотная кислота, сорбционные материалы

CARBON SORBENTS SYNTHESIS FROM POLYCARBONATE WASTE BY CHEMICAL ACTIVATION

Surkov A.A., Glushankova I.S., Balabenko N.A.

Federal state budgeted educational institution of high professional education «Perm National Research Polytechnic University», Perm, e-mail: alex.a.surkov@gmail.com

The possibility of cellular polycarbonate waste processing for receiving effective carbon adsorbents by chemical activation is investigated. The impact of conditions for activation with the use of potassium hydroxide and nitric acid on structure and sorption characteristics of received carbon adsorbents is examined. Influence of proportion of activating reagent (potassium hydroxide and nitric acid) and polycarbonate on the formation of microporous structure of activated carbons is specified. The optimum conditions for synthesis process are proved. It is showed that synthesis process in presence of reagents allows decreasing process temperature, reducing heating period of samples. Besides, receiving sorption materials are not inferior by their characteristics to none well-known brands of industrial activated carbons BAU-A, KAU.

Keywords: polycarbonate, pyrolytic carbon, chemical activation, potassium hydroxide, nitric acid, sorption carbon materials

Утилизация полимерных отходов является одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем урбанизированных территорий. Анализ видового состава образующихся полимерных отходов показал, что основными их составляющими являются отходы полиэтилена, ПЭТ, ПВХ, полипропилена и поликарбоната (ПК) [1].

Благодаря комплексу уникальных свойств (светопрозрачность, ударная прочность, оптическая прозрачность, диэлектрические свойства) ПК находит широкое применение в машиностроении, включая автомобилестроение, строительстве, в электротехнической и электронной промышленности (рисунок).

На сегодняшний день в мире ежегодно производится более 3 млн т поликарбоната (ПК), при этом темпы роста его производства составляют 10% в год и значительно выше, чем у большинства других полимеров [1]. Объемы потребления ПК в России за 2011 год выросли более чем на треть и достигли 92 тыс. т [2] и, следовательно, количество образующихся отходов поликарбоната с каждым годом будет расти, что

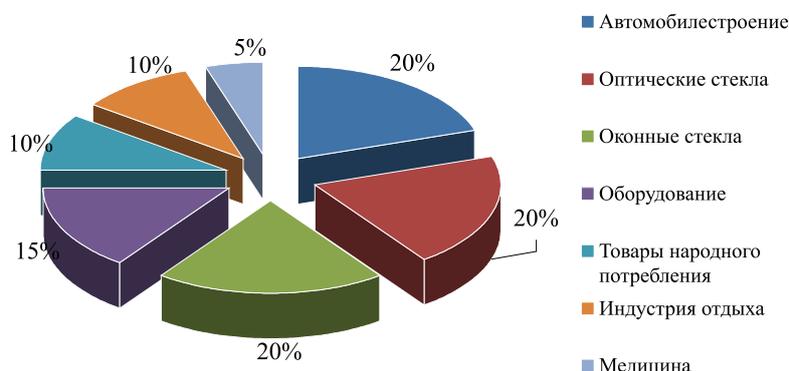
обуславливает необходимость разработки методов утилизации отходов ПК.

Анализ научно-технической информации и зарубежного опыта показал, что для утилизации полимерных отходов используются следующие основные способы: захоронение на полигонах совместно с твердыми бытовыми отходами (ТБО), вторичная переработка (литье под давлением, экструзия и др.), деполимеризация; термический рециклинг (сжигание, пиролиз) [3]. В России в настоящее время полимерные отходы утилизируются совместно с твердыми бытовыми отходами. Вторичная переработка полимерных материалов часто сопровождается снижением эксплуатационных свойств и во многих случаях их утилизация не представляется возможной. В частности это касается поликарбоната, который под действием ультрафиолетового излучения подвергается фотодеструкции, значительно снижаются механические и оптические свойства материала [2].

Одним из направлений утилизации отходов синтетических полимеров является их термическая переработка с получением

сорбционных материалов – активных углей (АУ) [3]. Известны способы получения АУ из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ),

текстолита, отходов полиакрилонитрила (ПАН) путем активации карбонизатов паром [6] и диоксидом углерода [6,7].



Область применения поликарбоната

Известно, что получение АУ с высокой удельной площадью поверхности зависит от особенностей структуры и состава синтетических полимерных прекурсоров. Ароматическая структура и расположение бензольных колец в основной цепи полимера, низкая зольность, а также высокая массовая доля кислорода – способствуют получению АУ с высокоразвитой пористой структурой. Наличие таких особенностей в структуре поликарбоната позволило полагать возможность его использования для синтеза углеродных сорбентов.

В ранее проведенных исследованиях нами была показана возможность переработки отходов ПК с получением углеродных сорбентов методом пиролиза при температуре 550 °С с последующей активацией полученных карбонизатов в среде углекислого газа при температуре 900 °С. Пористая структура и сорбционные свойства полученных образцов сравнимы с известными промышленными марками АУ: ОУ-А (порошкообразный осветляющий уголь ГОСТ 4453) и КАУ-1 и они могут быть рекомендованы для использования в системах очистки промышленных сточных вод [4].

Анализ научно-технической информации по переработке отходов синтетических полимеров с получением активных углей показал, что для этих целей наряду с физической активацией карбонизатов паром или диоксидом углерода используются методы химической активации и предварительной обработки отходов реагентами, обладающими окислительными или водоотнимающими свойствами, что позволяет получать сорбенты с заданными сорбционными свойствами. [5, 8, 9].

В качестве химических активаторов в технологиях получения углеродных сорбентов используют хлорид цинка, дегидра-

тирующие реагенты (фосфорную и серную кислоты), а также концентрированную азотную кислоту и гидроксиды и карбонаты натрия, калия или кальция.

Цель настоящей работы – исследование процесса синтеза углеродных сорбентов из отходов поликарбоната методами химического активирования с использованием в качестве реагентов гидроксида калия и азотной кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсора для получения АУ были использованы отходы сотового поликарбоната (ПК), которые предварительно измельчали до частиц размером 5–6 мм. Дисперсность материала соответствовала степени измельчения, достигаемой на промышленных роторных дробилках, используемых для переработки полимерных отходов.

Исследовались два возможных способа синтеза углеродных сорбентов из отходов поликарбоната:

- активация карбонизата, полученного при пиролизе прекурсора гидроксидом калия;
- предварительная обработка отходов концентрированной азотной кислотой с последующей активацией паром.

Активация карбонизата гидроксидом калия позволяет получать высокопористые АУ при более высоком выходе продукта по сравнению с использованием физической активации [8, 9].

Предварительная обработка отходов концентрированной азотной кислотой будет способствовать деструкции и карбонизации ПК, а также получению окисленных углей, способных к сорбции катионов.

Синтез углеродных сорбентов в присутствии гидроксида калия осуществляли следующим образом. Прекурсор подвергли карбонизации при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение

15 минут в печи муфельного типа со скоростью нагрева 20 °С/мин при ограниченном доступе воздуха. Выход карбонизата составлял 35–38% по массе. Далее образцы карбонизата смешивали с мелкодисперсным гидроксидом калия в определенных массовых соотношениях и подвергали активации при $T = 800\text{ °C}$ в течение 60 или 80 минут. Выбор продолжительности активации определен на основе анализа научно-технической информации [8, 9]. Активация также проводилась в печи муфельного типа со скоростью нагрева печи 20 °С/мин при ограниченном доступе воздуха. Для снижения зольности АУ полученные образцы промывались 1М раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой до нейтральной рН промывной воды, далее образцы были высушены при $T = 110\text{ °C}$ до постоянной массы. АУ, полученные рассмотренным способом, были обозначены как АУ-ПК с указанием массового соотношения КОН: карбонизата и времени активации в минутах.

При проведении исследований по второму направлению образцы измельченных отходов ПК смешивали с концентрированной азотной кислотой в определенном соотношении. Исследовалось влияние дозы реагента, длительности обработки и температуры на формирование пористой структуры углеродных материалов. Химически обработанный образец подвергался парогазовой активации при температуре в интервале 600–800 °С в течение 30 минут в печи муфельного типа при скорости нагрева печи 20 °С/мин.

Для полученных образцов АУ были определены следующие структурные па-

раметры: удельная площадь поверхности АУ по изотерме БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), объем микропор, удельная площадь поверхности мезопор по методу Де-Бура-Липпенса [10]. Анализ пористой структуры проводили на приборе «СОРБИ-MS», предварительную подготовку образцов на установке «SorbiPrep». Сорбционные свойства образцов определяли по величине сорбционной активности к красителю метиленовый голубой (МГ) и йоду по стандартным методикам: сорбционная емкость по МГ – ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный», по йоду – в соответствии с ГОСТ 6217–74 «Уголь активный древесный дробленый».

Кроме того, для сравнения свойств получаемых сорбентов с известными промышленными марками АУ исследован образец АУ марки «Сорбер», получаемый из каменного угля методом карбонизации и активации паром.

Синтез углеродных сорбентов методом химической активации гидроксидом калия

При проведении экспериментов по переработке ПК в присутствии гидроксида калия исследовалось влияние соотношения карбонизат: КОН и времени активации на формирование пористой структуры и сорбционных свойств образующихся углеродных материалов. Основные параметры пористой структуры образцов углеродных сорбентов, полученных из отходов ПК, методом химической активации гидроксидом калия представлены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные параметры образцов АУ

Образец АУ	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности мезопор по методу Де-Бура-Липпенса, м ² /г	Выход АУ, % по массе
АУ-ПК – 0,5-60	163,2 ± 0,9	0,08	128,6 ± 6,4	19,8
АУ-ПК – 0,75-60	429,0 ± 4,3	0,23	238,7 ± 17,4	17,1
АУ-ПК – 1-60	476,0 ± 4,8	0,28	259,2 ± 22,4	15,2
АУ-ПК – 1-80	516,7 ± 5,2	0,31	342,6 ± 17,1	14,2
АУ-ПК – CO ₂ *	-	0,33	99,0	8,2%
АУ – Сорбер		0,25	425,9 ± 32,2	-

Примечание. * – образец получен при карбонизации отходов ПК при температуре 550 °С с последующей активацией полученных карбонизатов в среде углекислого газа при температуре 900 °С [6].

Как видно из представленных в табл. 1 данных, увеличение массового соотношения КОН: карбонизат, а также длительности активации приводит к уменьшению выхода АУ, но сопровождается ростом объема

микропор и площади поверхности мезопор. Особенно значительное увеличение объема микропор наблюдается при массовом соотношении КОН : карбонизат, равном 1. Повышение времени активации с 60 до 80 мин

незначительно влияет на величину объема микропор, при этом площадь поверхности мезопор увеличивается. Активация карбонизатов на основе ПП в присутствии гидроксида калия позволяет в 1,5–2,0 раза увеличить выход АУ-ПК по сравнению с образцом, полученным активацией карбонизата в среде углекислого газа (образец АУ-ПК-СО₂).

Результаты анализа сорбционных свойств образцов АУ по адсорбции МГ и йода представлены в табл. 2. Увеличение массового соотношения КОН: карбонизат приводит к росту сорбционной емкости АУ по МГ и йоду. Увеличение йодного числа и сорбционной емкости АУ по МГ указывает на рост объема микро- при повышении массового соотношения КОН и карбонизата, что согласуется с результатами анализа пористой структуры АУ (табл. 2).

Таблица 2
Сорбционная емкость АУ по метиленовому голубому и йоду

Образец АУ	Йодное число, мг/г	Сорбционная емкость по МГ, мг/г
АУ-ПК – 0,5-60	217	75
АУ-ПК – 0,75-60	670	125
АУ-ПК – 1-60	795	144
АУ-ПК – 1-80	714	206
АУ-ПК – СО ₂	800	151
АУ – Сорбер	680	180

Особенно значительный рост сорбционной емкости по йоду наблюдается при увеличении массового соотношения КОН: карбонизат от 0,5 до 0,75 (йодное число АУ увеличивается более чем в три раза с 217 до 670 мг/г). Дальнейшее повышение массового соотношения приводит к менее резкому увеличению йодного числа. При этом для образца АУ (АПК-1-60) йодное число достигает 795 мг/г, что сравнимо и даже превышает йодное число коммерческой марки АУ «Сорбер». Увеличение продолжительности активации с 60 до 80 минут приводит к уменьшению сорбционной емкости АУ по йоду, при этом сорбционная емкость АУ по МГ увеличивается. Можно полагать, что увеличение продолжительности активации способствует развитию более крупных микропор (супермикропоры) и мезопор. Таким образом, формируется углеродный пористый материал, способный к сорбции как низко- так и высокомолекулярных органических соединений и его можно рекомендовать для использования в практике очистки сточных вод.

Исследование влияния предварительной обработки отходов ПК азотной кислотой на формирование пористой структуры и сорбционных свойств образующихся углеродных материалов

Известно, что ПК устойчив к действию разбавленных растворов кислот и способен окисляться и подвергаться деструкции концентрированными растворами серной и азотной кислот. В эксперименте исследовалось влияние условий обработки ПК концентрированной азотной кислотой (массовое соотношение реагент: ПК, температура и длительность обработки) и проведения активации обработанных образцов паром (массовое соотношение образец: пар, темп нагрева, температура активации) на формирование пористой структуры углеродных сорбентов.

Установлено, что основными параметрами реагентной обработки отходов, влияющими на формирование пористой структуры образующихся образцов АУ, являются соотношение реагент: ПК и температура обработки. Определены оптимальные условия проведения процесса. При выбранных оптимальных условиях изучалось влияние температуры активации (650–800 °С) на сорбционные свойства и параметры пористой структуры полученных образцов АУ, характеристика которых представлены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, предварительная обработка отходов ПК азотной кислотой позволяет синтезировать АУ по свойствам, не уступающим промышленным маркам АУ типа «Сорбер» и образцу АУ-ПК – СО₂, полученному из ПК методом карбонизации и физической активации (АУ-ПК-СО₂). Увеличение температуры активации незначительно влияет на структурные и сорбционные характеристики АУ.

На основании проведенных исследований разработан способ получения микропористых углеродных сорбентов из отходов поликарбоната реагентно-термическим методом. По сравнению с классическим способом получения АУ (карбонизация прекурсора с последующей физической активацией при температуре 800–900 °С) разработанный способ позволяет значительно снизить энергозатраты на получение АУ в результате проведения реагентной карбонизации при низкой температуре (60–80 °С) и активации паром при температуре 650 °С.

Проведенные исследования показали возможность переработки отходов поликарбоната реагентно-термическим способом с получением сорбционных материалов, позволяющие не только утилизировать отходы, но и получить материалы, которые могут быть использованы в очистке сточных вод.

Таблица 3

Характеристика пористой структуры и сорбционных свойств углеродных сорбентов, полученных реагентно-термическим методом

Показатель	АУ-ПК-N-650	АУ-ПК-N-800	АУ-ПК – CO ₂	АУ- Сорбер
Выход АУ, % по массе	11,1	17,6	8,2%	-
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	550	580	99,0 ± 0,9	689,0 ± 1,3
Удельная поверхность по t–методу, м ² /г	180,5	190,0	-	425,9 ± 32,2
Объем микропор, см ³ /г	0,24	0,28	0,33	0,25
Сорбционная емкость по МГ, мг/г	-	-	151	180
Йодное число, мг/г	660	680	800	680

Список литературы

1. Производство поликарбоната. – Режим доступа: <http://www.novattro.ru>.
2. Поликарбонат. – Режим доступа: www.creon-online.ru.
3. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс: пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
4. Глушанкова И.С., Сурков А.А., Махлес Р.Г. Термическая переработка полимерных отходов с получением жидкого топлива и наносорбционных материалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 7. – С. 9–12.
5. Ставицкая С.С. Влияние некоторых модифицирующих добавок на структурные, сорбционные и каталитические свойства активных углей // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 11. – С. 1761–1769.
6. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1965–1976.
7. High value carbon materials from PET recycling / J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis // Applied Surface Science. – 2004. – V. 238. – P. 304–308.
8. López-Domingo F.J., Fernández-Morales I., Domingo-García M. A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation // Microporous and mesoporous materials. – 2007. – V. 106. – P. 219–228.
9. Hayashi J.N. Yamamoto T., Horikawa K., Muroyama, V.G. Gomes. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 281. – P. 437–443.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984 – 306 с.

References

1. Polycarbonate production, Available at: <http://www.novattro.ru>.
2. Polycarbonate, Available at: <http://www.creon-online.ru>.
3. La Manthia F. Vtorichnaya pererabotka plastmass [Secondary plastic processing]. Saint-Petersburg, Profession Publ., 2007. 400 p.

4. Glushankova I.S., Surkov A.A., Makhles R.G. Termicheskaia pererabotka polimernikh otkhodov s polucheniem jidkogo topliva i nanosorbtsionnikh materialov [Thermal processing of polymer waste with obtaining liquid fuel and nanosorption carbon materials], Journal Environmental Protection in Oil and Gas Industry, 2011, no. 7, pp. 9–12.

5. Stavitskaya S.S. Vliyanie nekotorykh midifitsiruyuchikh dobavok na strukturnie, sorptcionnie i kataliticheskie svoistva aktivnikh ugley [Influence of certain modifying additives on structure, sorption, and catalytic properties of activated carbons], Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 83, no 11, pp. 1761–1769, 2010.

6. Laszlo K., A. Bota, L.G. Nagy. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors, Journal Carbon, 2000, Vol. 38, pp. 1965–1976.

7. Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J. High value carbon materials from PET recycling, Journal Applied Surface Science, 2004, pp. 304–308.

8. López-Domingo F.J., Fernández-Morales I., Domingo-García M. A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation, Journal Microporous and mesoporous materials, 2007, Vol. 106, pp. 219–228.

9. Hayashi J.N. Yamamoto, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 281, pp. 437–443.

10. Greg C., Sing K. Adsorption, specific surface, porosity: Transl. from English. 2nd edition, Russia, p. 114, 1984.

Рецензенты:

Ходяшев Н.Б., д.т.н., профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ), г. Пермь;

Халтурин В.Г., д.т.н., профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ), г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 28.06.2012.