

**М.П. Красновских**

Пермский государственный национальный исследовательский университет

## **К ВОПРОСУ ОБ ОПАСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В УСЛОВИЯХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ**

Количество отходов химических и нефтехимических производств преимущественно полимерного строения ежегодно растет, что становится одной из ключевых экологических проблем урбанизированных территорий. Для переработки полимерных отходов существует два основных термических метода: глубокое окисление или сжигание с получением в качестве целевого продукта энергии и пиролиз, в результате которого образуются преимущественно газообразные и жидкие продукты. Представлены результаты синхронного термического анализа полимерных продуктов, совмещенного с масс-спектрометрией отходящих газов. Анализ в воздушной среде моделирует условия сжигания, анализ, проведенный в аргоне, представляет собой модель пиролиза.

В статье обсуждаются процессы пиролиза и сжигания полимеров без гетероатомов, полимеров и композиционных материалов, содержащих атомы азота и серы, а также полимеры и смеси с атомами галогенов. Выявлено, что структура экологической нагрузки от термических методов утилизации в условиях городской среды состоит из загрязнения продуктами неполного сгорания углеродной составляющей и выброса токсичных веществ, образующихся при существовании в структуре полимера гетероатомов. Проведен анализ закономерностей термического разложения полимерных материалов как в условиях пиролиза, так и в условиях сжигания. Показано, что пиролиз и огневое окисление продуктов пиролиза могут происходить в пространственно разделенных участках. Определены токсичные соединения, образующиеся из гетероатомов, и условия образования этих соединений. Показана необходимость развития нетермических методов переработки полимерных продуктов, содержащих гетероатомы азота и серы, предложены варианты. Определена возможность снижения образования токсичных продуктов в случае термической утилизации полимерных продуктов химии и нефтехимии, содержащих в композиции гетероатом хлора.

**Ключевые слова:** термические методы утилизации, пиролиз, сжигание, урбанизированные территории, полимерные материалы, синхронный термический анализ, масс-спектрометрия.

Современный этап общественного развития характеризуется быстрым ростом городов и увеличением числа проживающих в них людей. Данная тенденция приводит к тому, что наибольшая интенсивность антропогенного воздействия на окружающую среду отмечена на территориях с промышленно-урбанизированным типом природопользования –

в крупных городах с огромной концентрацией населения, транспорта и предприятий на небольшой территории [1, 2]. Основными проблемами подобных территорий являются: плохое состояние водных ресурсов, истощение почвенного и растительного покрова, загрязненность атмосферы. Среди наиболее опасных можно отметить высокую загрязненность воздуха.

Большинство стран уже выбрали путь цивилизованной, высокотехнологичной переработки и утилизации полимерных отходов. Также в ближайшие годы будет сохраняться тенденция к снижению нагрузки на окружающую среду, обусловленной образованием различных отходов, путем использования их энергетического потенциала. Отношение государства к решению проблемы отходов на законодательном уровне (например, поправки к № 89-ФЗ) позволяет прогнозировать, что в нашей стране в скором времени должны появиться современные заводы по термической переработке отходов.

Все более актуальным становится вопрос термического уничтожения отходов преимущественно полимерного строения, что требует первостепенного внимания к исследованию процессов окисления. Существует два основных термических метода: глубокое окисление или сжигание с получением в качестве целевого продукта энергии и пиролиз, в результате которого образуются преимущественно газообразные и жидкие продукты. В результате термических методов переработки отходов и продуктов химических и нефтехимических отраслей помимо целевых коммерческих продуктов обязательно образуются в различных количествах дополнительные компоненты, которые часто попадают в окружающую среду без соответствующей обработки и представляют высокую опасность для биосферы [3–5]. Ввиду экологической опасности процессов термической утилизации полимерных продуктов химии и нефтехимии научное обоснование, разработка и совершенствование технологических систем, обеспечивающих снижение воздействия на окружающую среду объектов термической утилизации полимерных отходов, являются актуальными задачами. Особый интерес на данный момент представляют выявление механизмов и закономерностей образования токсичных соединений при сжигании и пиролизе полимерных материалов и изучение влияния выбросов объектов термической переработки отходов на экологическую ситуацию урбанизированных территорий.

Термические методы применения ресурсного потенциала полимеров являются на данный момент наиболее широко используемыми [6]. Пиролиз представляет собой частный случай термической утилизации, при его проведении основная часть энергетического потенциала превращается

в синтетическое жидкое топливо, которое в дальнейшем будет подвергнуто окислению для получения энергии. Процесс сжигания полимерных продуктов можно разделить на пиролиз и высвобождение органических соединений в газовую фазу и доокисление пиролитического углерода, оставшегося после пиролиза.

Ниже приведены результаты синхронного термического анализа полиэтилена LDPE в атмосфере аргона и в атмосфере воздуха, моделирующие пиролиз и окислительную деструкцию полимеров, не содержащих гетероатомы (рис. 1–3).

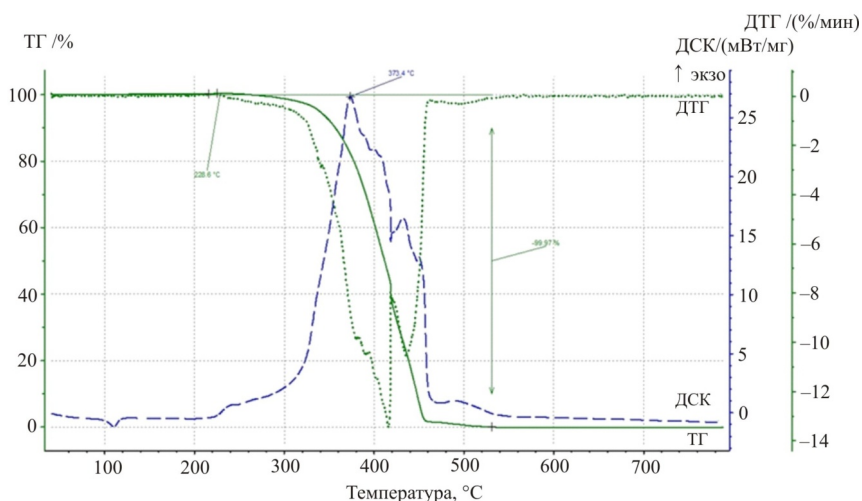


Рис. 1. Кривые синхронного термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК) полиэтилена в атмосфере воздуха

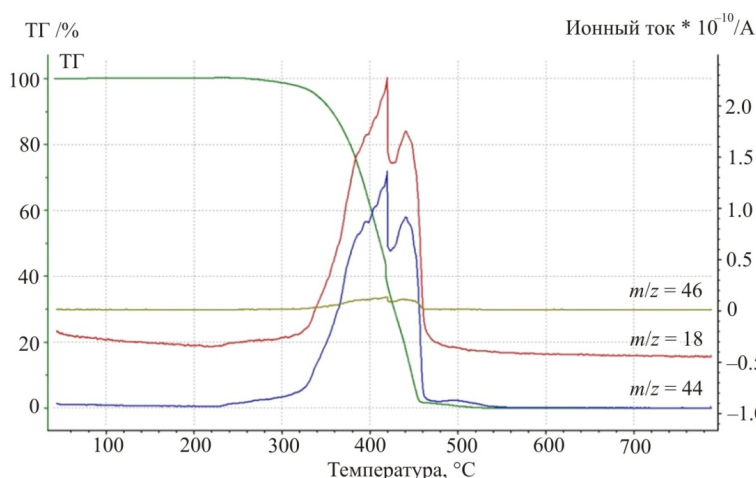


Рис. 2. Кривые термогравиметрии образца полиэтилена в атмосфере воздуха, совмещенные с масс-спектральными токами веществ с  $m/z = 18$ ,  $m/z = 44$  и  $m/z = 46$

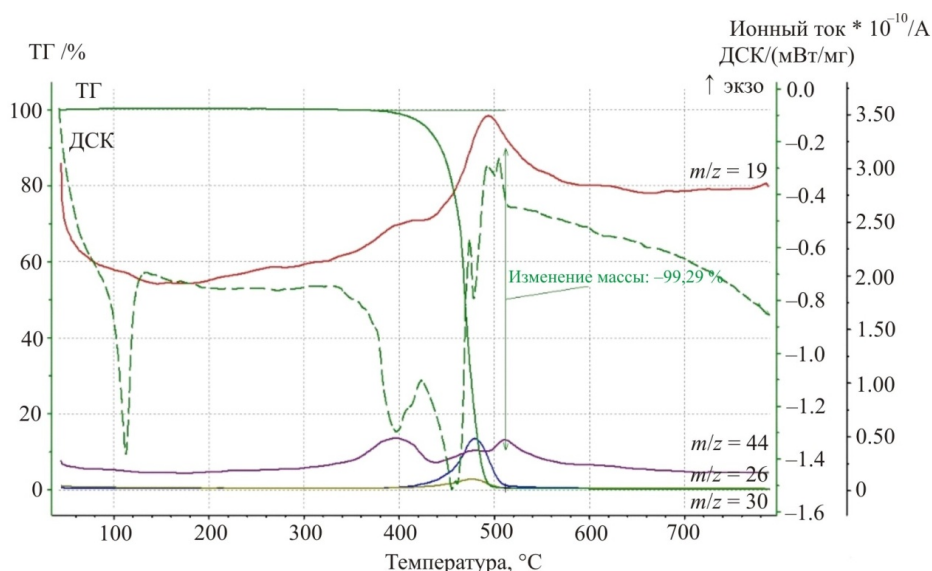


Рис. 3. Кривые синхронного термического анализа (ТГ и ДСК) полиэтилена в инертной атмосфере, совмещенные с масс-спектральными токами веществ с  $m/z = 18$ ,  $m/z = 26$ ,  $m/z = 30$  и  $m/z = 46$

Синхронный термический анализ образца полиэтилена в атмосфере воздуха (см. рис. 1) показывает, что потеря массы в интервале температур 230–520 °С составляет практически 100 мас. %. Причем если в начальный период разложения происходит, вероятно, преимущественно термодеструкция, то при повышении температуры начинают преобладать окислительные процессы.

При начальной термодеструкции происходят преимущественно реакции, не сопровождающиеся высоким термическим эффектом, поэтому мы видим пологое начало экзотермического пика на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии, затем уже в газовой фазе протекают окислительные процессы при температурах выше 320 °С. Это подтверждается двойным максимумом на кривой ионного тока с  $m/z = 44$ , соответствующей оксиду углерода (IV), и кривой ионного тока с  $m/z = 18$ , соответствующей воде. Также в отходящих газах идентифицируются кислородные соединения, такие как этанол ( $m/z = 46$ ), пропанол ( $m/z = 60$ ) и бутаналь ( $m/z = 72$ ).

Потери массы в исследованном температурном интервале составляют также более 99 мас. %. Коксовый остаток практически отсутствует, что можно объяснить остаточным содержанием кислорода как в аргоне, так и в самом полимере в растворенном виде. В подтверждение этого

в отходящих газах идентифицируются кислородные соединения, такие как этанол ( $m/z = 46$ ) и оксид углерода (IV) с  $m/z = 44$  (второй пик).

Полимеры под действием тепла претерпевают деструкцию с разрывом связей в основной цепи и образованием низкомолекулярных газообразных и жидких летучих продуктов. Несмотря на сложность состава летучих продуктов, их образование может быть объяснено разрывом связей основной цепи и участием возникших активных центров в передаче цепи. Радикально-цепной механизм основных реакций пиролиза был доказан достаточно давно. Начальное зарождение цепи происходит под воздействием температуры при гомолитическом разрыве наиболее слабой связи C–C с образованием свободных радикалов. Поэтому на начальных стадиях пиролиза происходит образование преимущественно легких углеводородов.

С повышением температуры усложняется состав образующихся продуктов из-за усложнения механизма разложения полимерных веществ и протекания побочных реакций. Различные добавки и наполнители также ведут к увеличению разнообразия продуктов пиролиза, поскольку сами могут подвергаться деструкции и быть источниками новых радикалов. Так, при повышении температуры в процессах обрыва цепи может принимать участие кислород, что приводит к появлению кислородсодержащих продуктов. Ситуация еще более усложняется, когда происходит глубокое окисление смеси подобных соединений, сопровождающееся образованием кислородсодержащих радикалов.

Поэтому термическое воздействие на промышленные полимерные СН изделия начиная с 250 °С приводит к образованию широкого спектра газообразных продуктов пиролиза как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

На основании проведенного анализа можно заключить, что не существует единого универсального метода утилизации отходов, удовлетворяющего современным требованиям экономики и экологии. Можно выделить следующие принципы термической утилизации твердых бытовых отходов, позволяющие свести к минимуму негативное воздействие на окружающую среду:

- термическое разложение отходов с избыточным количеством кислорода;
- поддержание температуры в зоне горения или разложения не менее 900 °С, время пребывания отходов в этой зоне не менее 2 с;
- предварительная гомогенизация компонентов, перемешивание обрабатываемых отходов в печах и реакторах.

Далее рассмотрим результаты исследований термообработки полимерных материалов и композитов, содержащих гетероатомы азота и серы. При изучении процессов использовались отработанные покрышки из свалки в Пермской области [7]. После удаления кордов механической обработкой был получен порошок, который просеивали до получения фракции менее 0,5 мм для экспериментов. Синхронный термический анализ отработанных покрышек проводили в воздухе и в инертной атмосфере аргона. В первом случае с химической точки зрения этот процесс был идентичен непосредственному сжиганию покрышек для получения энергии. Во втором случае процесс был близок к пиролизу.

Кривые термогравиметрии (ТГ) и ее производной (ДТГ) образца, полученного из покрышек, в атмосфере воздуха и аргона представлены на рис. 4.

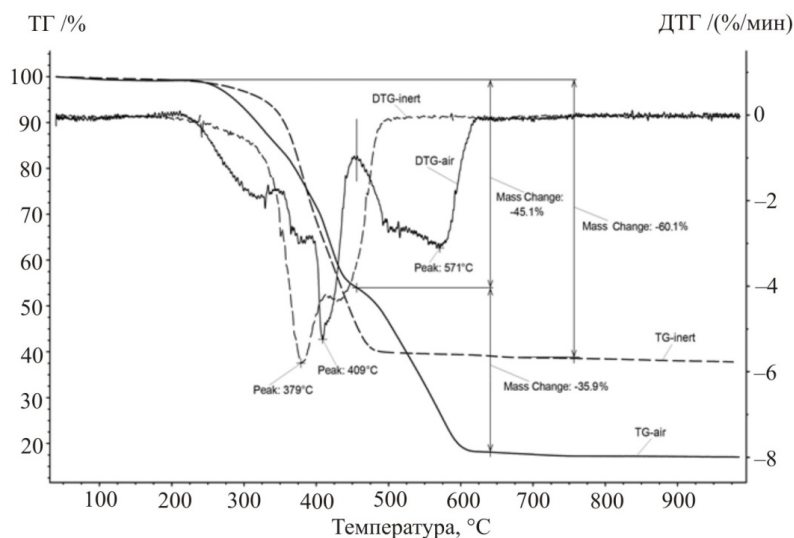


Рис. 4. Кривые термогравиметрии (ТГ) и производной (ДТГ) образца отработанных покрышек в атмосфере воздуха и аргона

В обоих случаях процесс разложения образцов начинается при температуре 220–230 °C и протекает с возрастающей скоростью. Скорость разложения достигает максимума в инертной атмосфере при 379 °C. Когда температура достигает 470–480 °C, процесс пиролиза практически прекращается, 60,1 % по массе исходного образца покидают зону реакции с газообразными продуктами. Часть продукта пиролиза обычно конденсируют для получения жидкого пиролизного топлива, в то время как другая часть низкокипящего продукта остается в газовой фазе и, как правило, используется на практике для сжигания и нагрева реактора пиролиза. В целом общий выход газовых продуктов составляет 30–53 % по массе отхо-

дов шин, 28–42 % – нефти и 14–28 % – полукокса. В остатке помимо углерода присутствуют в заметном количестве негорючие соединения цинка и кремнезема.

Существенно отличается процесс окисления в воздухе. Снижение массы происходит в два этапа. На первом этапе процесс разложения аналогичен пиролизу в инертной атмосфере и связан с термическим разложением состава до широкого спектра летучих органических соединений. Анализ летучей фракции из покрышек позволяет говорить о многокомпонентности разложения. Максимум скорости разложения сдвинут в область высоких температур по сравнению с разложением в инертной атмосфере. Однако, в отличие от процесса в инертной атмосфере, процесс не останавливается; наоборот, ускоряется, достигая максимума при 571 °С. Можно предположить, что окисление пироуглерода происходит на второй стадии. На первом этапе происходит процесс термической деструкции полимерной композиции до смеси летучих продуктов. На втором этапе окисляется пироуглерод, что косвенно подтверждается потерей 35,9 мас. %, близкой к количеству пиролитического углерода, образованного в процессе пиролиза в инертной атмосфере.

Гипотеза о природе веществ, полученных на каждой из двух стадий окислительного пиролиза, подтверждается результатами совмещенной масс-спектропии, представленными на рис. 5.

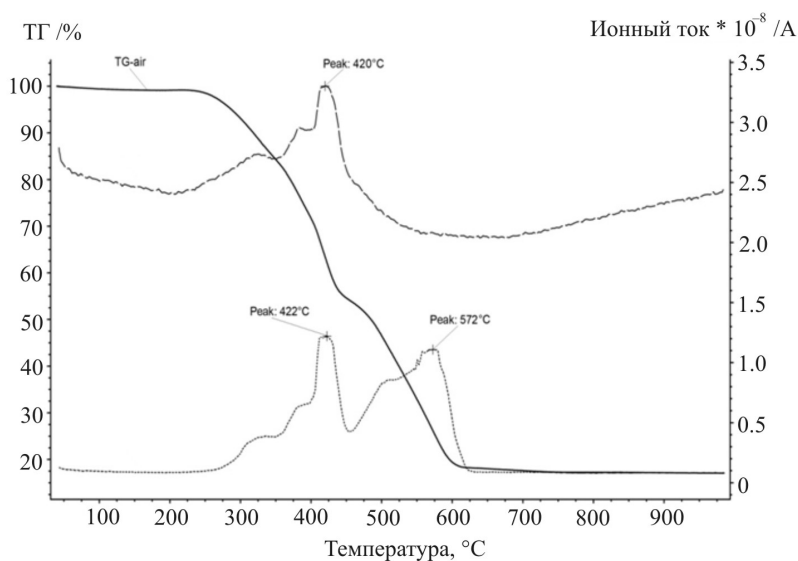


Рис. 5. Масс-спектр ионного тока воды  $m/z = 18$  (длинный пунктир) и диоксида углерода  $m/z = 44$  (короткий пунктир) синхронно с кривой ТГ при анализе в атмосфере воздуха

На кривых ионных токов для воды ( $m/z = 18$ ) и диоксида углерода ( $m/z = 44$ ) максимумы действительно наблюдаются в том же температурном диапазоне, при 420 и 422 °С. Температура пика близка к температуре максимальной скорости потери массы на первой стадии разложения покрышек в воздухе (409 °С). Это можно объяснить разложением на первой стадии с выделением газообразных органических продуктов, главным образом метана и других легких углеводородов. Данные соединения контактируют с кислородом в воздухе, окисляясь до воды и углекислого газа. Таким образом, процессы окисления на этой стадии можно считать гомолитическими и протекающими в газовой фазе.

На втором этапе пика воды с  $m/z = 18$  на масс-спектре не наблюдается, при этом фиксируется пик, соответствующий диоксиду углерода. Этот эффект можно наблюдать только при полном отсутствии атомов водорода в окисляемом материале. Таким образом, можно сделать вывод о том, что на втором этапе окисляется пиролитический углерод, образующийся ранее; процесс гетеролитический по своей природе и ограничивается диффузией кислорода воздуха к поверхности угля.

Определены энергетические характеристики процесса окисления. В соответствии с установленным двухступенчатым характером процесса теплота сгорания газообразных продуктов пиролиза составляет около 36,3 % от общей теплоты сгорания. Очевидно, что часть газообразного продукта окисляется на втором этапе одновременно с окислением угля. Установлено, что в синтетическом пиролитическом топливе используется менее половины энергетического потенциала, значительная часть энергетического потенциала остается в пироуглероде [8].

В ходе работы также установлено, что в дополнение к неэффективному использованию энергетического потенциала отработанных покрышек пиролитическое топливо является проблемным в отношении образования вредных соединений. На рис. 6, 7 показаны ионные токи некоторых соединений, регистрируемых масс-спектрометром, совмещенным с процессом термогравиметрического исследования в атмосфере аргона и воздуха.

В процессе пиролиза соединения серы и азоты переходят в низкомолекулярные соединения, некоторые из которых являются высокотоксичными. В пиролизных газах масс-спектроскопически фиксируются такие соединения серы, как метил- и этилмеркаптаны, и соединения азота – синильная кислота и циан. Эти четыре соединения, обнаруженные в продуктах пиролиза, могут являться источником опасности, связанной с производством синтетического топлива.



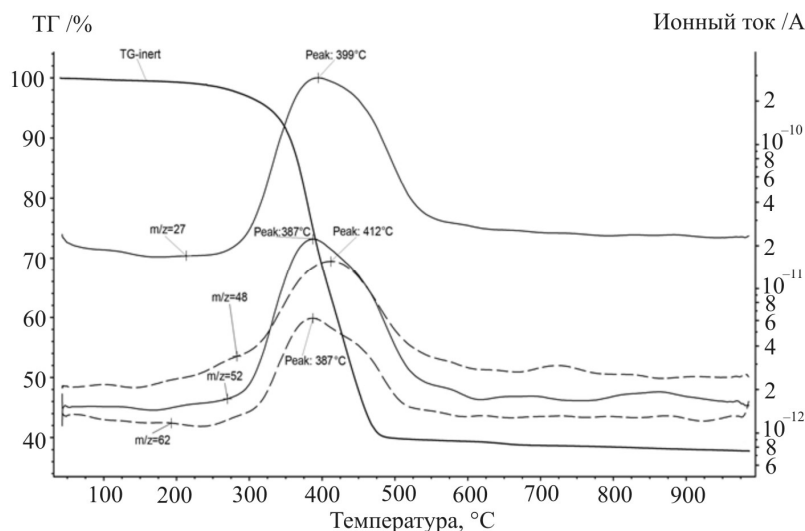


Рис. 6. Кривые ионного тока  $m/z = 27$  (синильная кислота),  $m/z = 48$  (метилмеркаптан),  $m/z = 52$  (циан) и  $m/z = 62$  (этилмеркаптан), совмещенные с кривой ТГ в атмосфере аргона

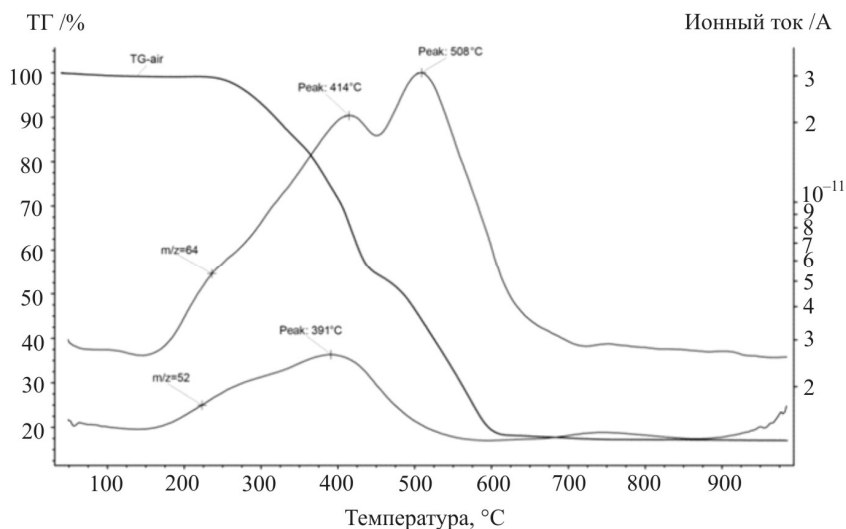


Рис. 7. Кривые ионного тока  $m/z = 52$  (циан) и  $m/z = 64$  (диоксид серы), совмещенные с кривой ТГ в атмосфере воздуха

Сжигание синтетического жидкого топлива, а также отработанных покрышек приводит к окислению серосодержащих и азотсодержащих соединений.

Синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрическим анализатором газовых продуктов, показал образование токсич-

ных соединений при термообработке полимеров, содержащих атомы серы и азота.

В процессе пиролиза, который неизбежно происходит во время термической обработки полимеров, содержащих азот и серу, образуются высокотоксичные соединения азота и серы, такие как синильная кислота, циан, метил- и этилмеркаптаны. Эти обстоятельства накладывают определенные ограничения на хранение и использование синтетических топлив пиролиза, полученных из такого вида отходов. В процессе окисления соединения серы окисляются до диоксида серы, который является экологически менее опасным, чем меркаптаны, но его по-прежнему необходимо удалить из дымовых газов. Кроме того, остаточный циан был обнаружен и в продуктах сгорания, что представляет серьезную опасность для окружающей среды. Для того чтобы избежать попадания циана в окружающую среду и достичь его полного окисления, необходимо увеличить время нахождения пиролизных газов в зоне с максимальной температурой.

Решением проблемы может стать глубокая очистка газов сгорания или очистка жидкого пиролизного топлива, полученного из полимерных и композиционных материалов, содержащих гетероатомы азота и серы.

В связи с вышеизложенным предпочтителен вариант снижения, а в дальнейшем, вероятно, и полный отказ от термических методов утилизации азот- и серосодержащих полимерных продуктов химии и нефтехимии из-за неизбежного загрязнения окружающей среды токсичными веществами [9]. Необходима разработка альтернативных методов обработки таких полимеров, а частности отработанных автомобильных покрышек, основанных на использовании неэнергетического ресурсного потенциала, например использование в качестве битума. Все эти методы нетермической обработки являются менее опасными с экологической точки зрения.

Следующим этапом было изучение термического воздействия на полимеры и композиционные материалы, содержащие гетероатомы хлора [10]. Показано, что вне зависимости от происхождения атома хлора в составе (входит в структуру полимера в случае ПВХ, входит в состав антипиреновых добавок в ППС, присутствует в виде ионов), он вносит существенный вклад в изменение состава продуктов пиролиза и сжигания [11].

Представляет интерес рассмотрение совместного пиролиза смеси хлорида натрия с полиэтиленом. Результаты такого эксперимента показаны на рис. 8.

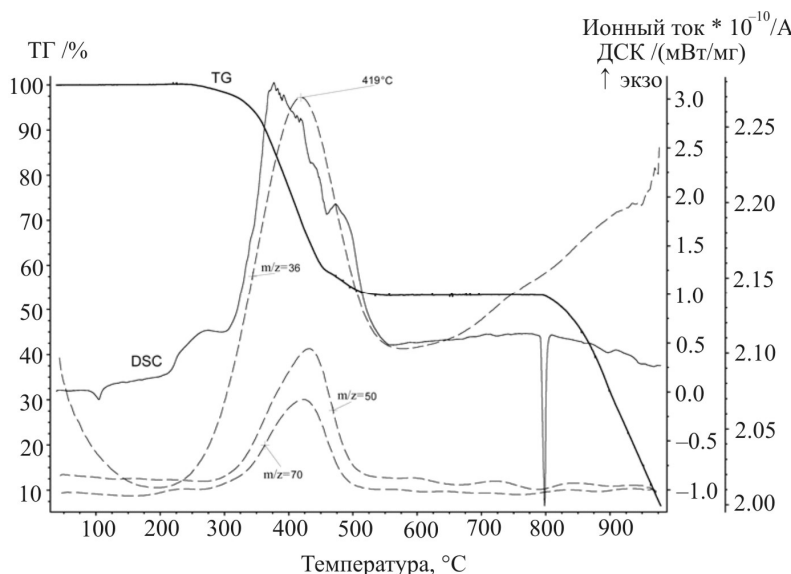


Рис. 8. Совмещенные кривые ТГ, ДСК и ионных токов  $m/z = 36$  (хлороводород),  $m/z = 50$  (хлорметан),  $m/z = 70$  (хлор) пиролиза смеси «полиэтилен – хлорид натрия» в воздушной атмосфере

Помимо кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, на рис. 8 представлены кривые ионных токов веществ с  $m/z$ , равными 36, 50 и 70, относящиеся к хлороводороду, хлорметану и хлору. Очевидно, что в этом случае хлорид-ион не только удаляется из реакционной зоны в виде хлороводорода, но и восстанавливается как до свободного хлора, так и до хлорорганических соединений, в частности до хлорметана. Такое существенное изменение в термическом поведении хлорида натрия при термическом восстановлении может быть объяснено высокой реакционной способностью легких органических радикалов  $\bullet\text{H}$  и  $\bullet\text{CH}_3$ , образующихся при термическом разложении полиэтилена. Вероятно, радикальный механизм процесса в данном случае допускает восстановление хлорид-иона из кристаллической решетки до радикалов  $\bullet\text{Cl}$ , что подтверждает наличие в продуктах пиролиза хлороводорода и хлора. Об этом же говорит и присутствие в продуктах хлорметана, а также следовых количеств хлорэтана, не показанного на рис. 8.

Исходя из радикального механизма пиролиза следует предположить, что введение в реакционную смесь хлорсодержащих органических соединений должно облегчить образование радикалов  $\bullet\text{Cl}$  в процессе пиролиза и, как следствие, резко увеличить образование легких хлорорганических соединений [12].

Поливинилхлорид содержит высокую долю ковалентно связанного в органическом соединении хлора. Поэтому при термическом разложении хлор неизбежно будет удаляться в виде газообразных соединений, что подтверждают результаты термогравиметрии с масс-спектроскопией (рис. 9).

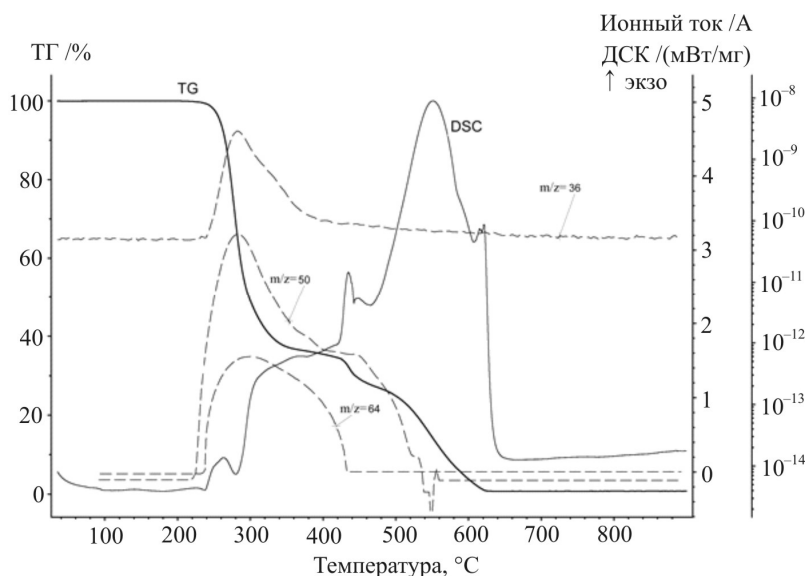


Рис. 9. Совмещенные кривые ТГ, ДСК и ионных токов  $m/z = 36$  (хлороводород),  $m/z = 50$  (хлорметан),  $m/z = 64$  (хлорэтан) пиролиза поливинилхлорида в воздушной атмосфере

Пиролиз чистого суспензионного поливинилхлорида в воздушной атмосфере протекает в виде трех явно выраженных этапов, причем первый этап при температурах 250–340 °С относится преимущественно к удалению хлорорганических соединений. На рис. 9 представлены масс-спектры соединений с  $m/z$ , равным 36, 50 и 64, которые соответственно могут быть отнесены к хлороводороду, хлорметану и хлорэтану при максимуме в 290 °С. Других веществ, которые можно было бы идентифицировать как хлорсодержащие, на масс-спектрах не обнаружено.

Следует отметить относительно высокую концентрацию как хлороводорода, так и легких хлорорганических соединений, таких как хлорметан и хлорэтан. Количество же свободного хлора фиксируется в весьма малых количествах, что объясняется снижением относительного количества радикалов  $\bullet\text{Cl}$  при пиролизе поливинилхлорида при наличии значительного количества продуктов распада органической составляющей композиции в виде легких радикалов  $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{CH}_3$  и  $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ .

Увеличение количества свободных органических радикалов повышает вероятность образования легкой хлорорганики, что было подтверждено совместным пиролизом поливинилхлорида с полиэтиленом (рис. 10). В этом случае с помощью масс-спектрометра идентифицировано образование значительного количества легких органических соединений. Причем помимо соединений линейного строения, например этана ( $m/z = 30$ ) и ацетилена ( $m/z = 26$ ), возможны процессы дегидроциклизации с образованием ароматических соединений, например бензола ( $m/z = 78$ ). Кроме этого, в результате пиролиза наблюдается образование продуктов частичного окисления, например, пик на кривой ионного тока  $m/z = 68$  с высокой долей вероятности может быть отнесен к фурану.

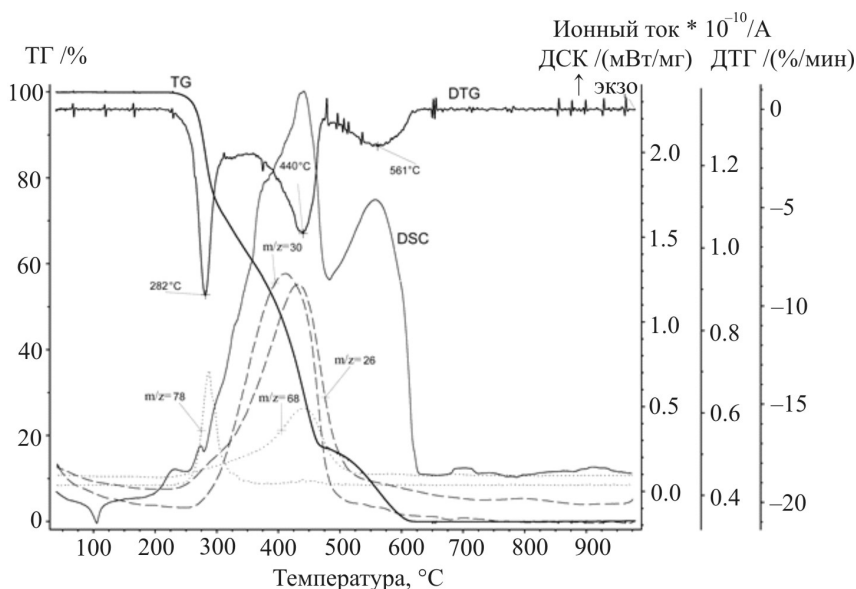


Рис. 10. Совмещенные кривые ТГ, ДТГ, ДСК и ионных токов  $m/z = 26$  (ацетилен),  $m/z = 30$  (этан),  $m/z = 68$  (фуран),  $m/z = 78$  (бензол) пиролиза смеси «полиэтилен – поливинилхлорид» в воздушной атмосфере

Известно, что ароматические соединения аналогичного строения в сочетании с радикалом хлора потенциально могут представлять особую опасность для окружающей среды из-за возможности образования диоксинов. При огневой переработке органических отходов, содержащих в составе гетероатом хлора, таких как поливинилхлорид и аналогичные хлорсодержащие полимеры, при температуре 570–1130 °С происходит образование хлорбензолов, которые впоследствии при более низких температурах в присутствии кислорода превращаются сначала в фенолы и дифениловые эфиры, далее они образуют смесь полихлорированных ди-

бензодиоксинов и дибензофуранов. Считается, что образование диоксинов наиболее интенсивно происходит в интервале температур от 400 до 1200 К [13].

Исходя из этого, можно сделать предположение, что наиболее опасное сочетание продуктов пиролиза может быть при наличии в составе хлорорганических веществ и ароматических соединений.

Результаты пиролиза такой композиции, смеси поливинилхлорида и полистирола, представлены на рис. 11. Ионные токи продуктов с отношением массы к заряду  $m/z$ , равным 102 и 104, могут быть отнесены к хлорангидриду угольной кислоты и хлорфурану соответственно. Согласно кривым ионного тока максимум образования этих продуктов приходится на 367 °С. Кроме того, в продуктах пиролиза зафиксированы все вышеотмеченные соединения.

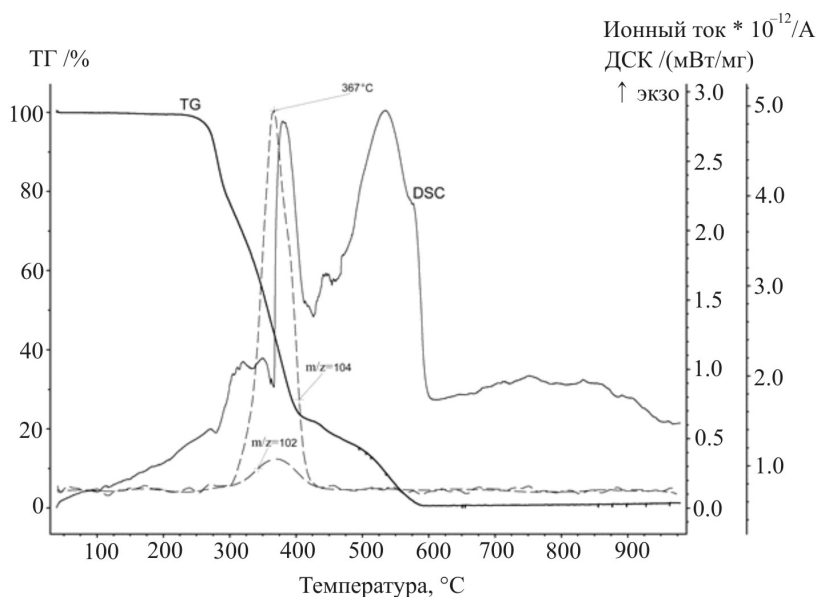


Рис. 11. Совмещенные кривые ТГ, ДСК и ионных токов  $m/z = 102$  (хлорангидрид угольной кислоты, хлорфуран),  $m/z = 104$  (хлорфуран) пиролиза смеси «полистирол – поливинилхлорид» в воздушной атмосфере

Аналогичным образом ведут себя и полимеры, не содержащие в своем составе атомов хлора, но полученные с введением в композицию хлорсодержащих антипиреновых добавок, используемых для снижения горючести материала.

Для определения отходящих газовых продуктов высокотемпературной деструкции в окислительной среде был выбран образец, содержащий в своем составе 1,5 мас. % элементарного хлора.

Сопоставление термограммы с данными масс-спектропии позволило заключить, что, действительно, все органические соединения выделяются в интервале первого падения массы, помимо углекислого газа.

В продуктах окислительного пиролиза были зафиксированы соединения, идентифицированные в соответствии с отношением  $m/z$  как хлорводород, хлорэтан, дихлорангидрид угольной кислоты, хлорфуран, метилхлорфуран (рис. 12).

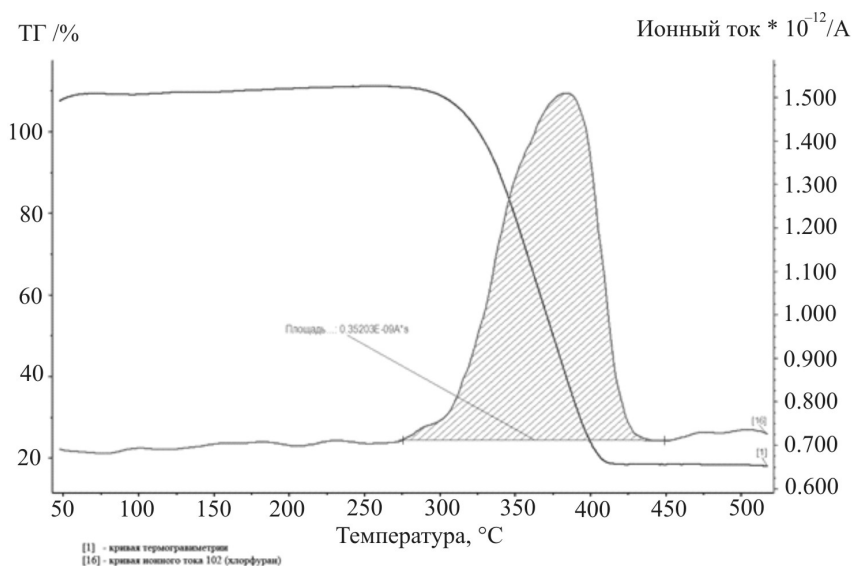


Рис. 12. Совмещенные кривые ТГ и ионного тока с  $m/z = 102$  (хлорангидрид угольной кислоты, хлорфуран)

Можно заключить, что практикуемое окисление отходов химической и нефтехимической промышленности в присутствии не только хлорорганических соединений, но и хлоридов недопустимо вследствие образования токсичных хлорорганических соединений. Установлено, что в присутствии в сжигаемом материале ароматических соединений образуется не только высокотоксичный хлорангидрид угольной кислоты, но и хлорфуран. Образование вышеуказанных соединений представляет потенциальную опасность дальнейших химических превращений и получения хлорированных диоксиновых соединений.

Для исследования возможности снижения в составе продуктов горения токсичных соединений при введении в полимер гидроксида магния был получен полистирол, содержащий вышеуказанный ингибитор горения совместно с хлорорганическим антипиреном. Полимеризация проводилась при условиях, аналогичных получению промышленного продукта.

Гидроксид магния был взят в избытке по отношению к определенному количеству хлора в хлорорганическом соединении. При выбранных условиях эксперимента разложение полистирольного полимера происходит в температурном интервале 305–406 °С. Кривые термического анализа идентичны кривым, полученным при исследовании промышленно выпускаемого пенополистирола, содержащего антипиреновые добавки.

В результате исследования было обнаружено, что удельное количество образующегося дихлорангидрида угольной кислоты в продуктах высокотемпературной окислительной деструкции полистирола с хлорорганическим антипиреном в присутствии гидроксида магния снижается в два раза. Температура плавления гидроксида магния 350 °С, соответственно, попадает в температурный интервал разложения полистирола. Помимо этого, при данной температуре гидроксид распадается на воду и оксид магния. Присутствие воды в продуктах разложения инициирует гидролиз хлорангидрида, а связывание хлороводорода оксидом магния способствует данному процессу.

Рациональное использование продуктов нефтехимии подразумевает решение экологических проблем всех отраслей комплекса [14]. Особое внимание стоит уделить переработке материалов с содержанием хлора, поскольку наличие в системе хлорсодержащих соединений может приводить к образованию в продуктах окисления высокотоксичных соединений – хлорангидрида угольной кислоты и хлорированных полиароматических соединений, таких как полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД), дибензофураны (ПХД) и бифенилы (ПХБ), что представляет серьезную опасность как для персонала предприятия, так и для окружающей среды [15]. Однако наличие в зоне реакции оксидов и гидроксидов щелочно-земельных металлов может существенно снизить количество образования токсичных хлорорганических соединений вследствие связывания хлора в неорганические хлорсодержащие соли.

### **Выводы**

1. Определено, что структура и масштабы экологической техногенной нагрузки и величины ущерба от эмиссии токсичных продуктов термической утилизации полимерных материалов находятся в зависимости от состава материала, а также входящих в состав композиции гетероатомов.

2. Установлены условия и механизмы образования токсичных продуктов в ходе термических методов утилизации. Показан процесс пространственного разделения собственно пиролиза и окисления его продуктов.



3. Показана необходимость развития нетермических методов переработки полимерных продуктов, содержащих гетероатомы азота и серы, предложены варианты.

4. Определена возможность снижения образования токсичных продуктов в случае термической утилизации полимерных продуктов химии и нефтехимии, содержащих в композиции гетероатом хлора.

Состояние городской среды в значительной степени определяет экологическую безопасность населения. Именно поэтому становится необходимым более системное исследование механизмов техногенного загрязнения урбанизированных территорий, которое определяется широким рядом факторов.

Таким образом, изучение закономерностей образования вредных веществ при термической обработке отходов химических и нефтехимических производств помогает установить особенности и механизмы данных процессов, что в дальнейшем позволит предложить пути возможного снижения выброса токсичных компонентов на урбанизированных территориях.

#### Список литературы

1. Куролап С.А., Мамчик Н.П., Клепиков О.В. Оценка риска для здоровья населения при техногенном загрязнении городской среды / ВГУ. – Воронеж, 2006. – 220 с.
2. Плотникова Л.В. Экологическое управление качеством городской среды на высокоурбанизированных территориях. – М.: Изд-во АСВ, 2008. – 240 с.
3. Кофман Д.И., Востриков М.М. Термическое уничтожение и обезвреживание отходов. – СПб.: Профессинал, 2013. – 340 с.
4. Переработка нефтесодержащих отходов термическими методами и обращение с образующимися остатками / Е.В. Калинина, И.С. Глушанкова, Л.В. Рудакова, М.Б. Ходяшев, А.Г. Кочкина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика. – 2012. – № 2 (10). – С. 86–96.
5. Вайсман Я.И. Ретроспективный анализ и перспективы развития термических методов обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2015. – № 1. – С. 6–23.
6. Сурков А.А., Балабенко Н.А., Глушанкова И.С. Утилизация полимерных отходов полипропилена и поликарбоната с получением углеродных сорбентов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика. – 2012. – № 1. – С. 89–96.
7. Waste tyre pyrolysis / Juan DanielbMartínez, Neus Puy, Ramón Murillo, Tomás García, María Victoria Navarro, Ana Maria Mastrala // Renewable and Sustainable Energy. – 2013. – № 23. – P. 179–213.
8. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H. Syngas quality as a key factor in the design of an energy-efficient pyrolysis plant for scrap tyres // Proceedings. – 2018. – № 2(23). – P. 1455.
9. Бернадинер И.М., Александрова Е.Ю. Использование RDF и отработавших автомобильных покрышек в цементной печи // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2018. – № 2. – С. 47–57.
10. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. – М.: Химия, 1991. – 272 с.

11. Армишева Г.Т. Исследование разложения отходов из поливинилхлорида // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2014. – № 4. – С. 141–150.
12. Об экологической опасности сжигания органических отходов в присутствии соединений хлора / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, В.Н. Коротаев, М.П. Красновских // Экология и промышленность России. – 2018. – № 22 (9). – С. 14–17.
13. Ившин В.П., Полушин Р.В. Диоксины и диоксиноподобные соединения: пути образования, свойства, способы деструкции. – Йошкар-Ола: Изд-во МарГУ, 2005. – 320 с.
14. Балов А. Антипирены без галогенов // Химический журнал. – 2010. – № 11. – С. 54–55.
15. Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г. Превращения хлорорганических добавок в полистироле при окислительном пиролизе // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 10. – С. 1610.

### References

1. Kurolap S. A., Mamchik N. P., Klepikov O. V. Otsenka riska dlia zdorov'ia naseleniia pri tekhnogennom zagriaznenii gorodskoi srede [Health risk assessment for industrial pollution of the urban environment]. Voronezh: Voronezhskii gosudarstvennyi universitet. 2006. 220p.
2. Plotnikova L.V. Ekologicheskoe upravlenie kachestvom gorodskoi srede na vysokourbanizirovannykh territoriiakh [Environmental quality management of the urban environment in the highly urbanized areas]. Moscow: Izdatel'stvo ACB, 2008. 240 p.
3. Kofman D.I., Vostrikov M.M. Termicheskoe unichtozhenie i obezvrezhivanie otkhodov [Thermal destruction and waste disposal]. Saint Petersburg: Professional, 2013. 340 p.
4. Kalina E.V., Glushankova I.S., Rudakova L.V., Khodiashev M.B., Kochkina A.G. Pererabotka neftesoderzhashchikh otkhodov termicheskimi metodami i obrashchenie s obrazuiushchimisya ostatkami [Processing of petrocontaining waste by thermal methods and the address with the being formed remains]. Bulletin of Perm national research polytechnic university. Urban development, 2012 № 2 (10), pp. 86-96.
5. Vaisman I.A.I. Retrospektivnyi analiz i perspektivy razvitiia termicheskikh metodov obezvrezhivaniia i utilizatsii tverdykh bytovykh otkhodov [Retrospective analysis and development prospects for the thermal waste neutralization and recycling]. Bulletin of Perm national research polytechnic university. Applied ecology. Urban development, 2015, № 1, pp 6-23. DOI 10.15593/240985125/2015.01.01.
6. Surkov A.A., Balabenko N.A., Glushankova I.S. Utilizatsiia polimernykh otkhodov polipropilena i polikarbonata s polucheniem uglerodnykh sorbentov [Recycling of polymeric waste polypropylene and polycarbonate to produce carbon sorbents]. Bulletin of Perm national research polytechnic university. Urban development, 2012, № 1. pp. 89-96.
7. Juan DanielbMartínez, Neus Puy, Ramón Murillo, Tomás García, María Victoria Navarro, Ana María Mastrala. Waste tyre pyrolysis // Renewable and Sustainable Energy. 2013, №23, pp. 179-213.
8. Dina Czajczyńska, Renata Krzyżyńska and Hussam Jouhara. Syngas quality as a key factor in the design of an energy-efficient pyrolysis plant for scrap tyres // Proceedings. 2018, №2(23), P. 1455. DOI: 10.3390/proceedings2231455
9. Bernadiner I.M., Aleksandrova E.Y. Ispol'zovanie RDF i otrabotavshikh avtomobil'nykh pokryshek v tsementnoi pechi [Use of and waste automobile tires in a cement kiln]. Bulletin of Perm national research polytechnic university. Applied ecology. Urban development, 2018, №. 2, pp. 47-57. DOI: 10.15593/2409-5125/2018.02.04
10. Muganlinskii F.F., Treger Iu.A., Liushin M.M. Khimiia i tekhnologiia galogenorganicheskikh soedinenii [Chemistry and technology of organohalogen compounds]. Moscow: Khimiia, 1991. 272 p.
11. Armisheva G.T. Issledovanie razlozheniia otkhodov iz polivinilkhlorida [Polyvinyl chloride waste decomposition study]. Bulletin of Perm national research polytechnic university. Applied ecology. Urban development, 2014, № 4, pp. 141-150.
12. Vaisman Y., Ketov A., Korotaev V., Krasnovskikh M. On the Environmental Hazard of Burning Organic Waste in the Presence of Chlorine Compounds. Ecology and Industry of Russia. 2018;22(9):14-17. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-9-14-17

13. Ivshin V.P., Polushin R.V. Dioksiny i dioksinopodobnye soedineniia: puti obrazovaniia, svoistva, sposoby destrukttsii [Dioxins and dioxin-like compounds: pathways of formation, properties, methods of destruction]. Ioshkar-Ola: Mariiskii gosudarstvennyi universitet, 2005. 320 p.
14. Balov A. Antipireny bez galogenov // Chemical journal, 2010, №11, pp. 54–55.
15. Ketov A.A., Krasnovskikh M.P., Maksimovich N.G. Transformations of chlorinated organic additives in polystyrene in the course of oxidative pyrolysis. // Russian journal of applied chemistry, 2013, № 10, pp 1563-1568. DOI: 10.1134/S1070427213100145

Получено 11.11.2019

**M. Krasnovskikh**

## **ON THE HAZARD OF COMPONENTS OF THERMAL RECYCLING OF POLYMER PRODUCTS OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES IN THE CONDITIONS OF URBAN AREAS**

The amount of generated waste from chemical and petrochemical industries with predominantly polymer structures is growing annually, which becomes one of the key environmental problems in urban areas.

For the processing of polymer wastes, there are two main thermal methods: deep oxidation or combustion to produce energy as the target product and pyrolysis, which results mainly in gaseous and liquid products. Results of synchronous thermal analysis of polymer products combined with mass spectroscopy of waste gases are presented. Air analysis simulates combustion conditions, the argon analysis is a pyrolysis model.

The article discusses the processes of pyrolysis and combustion of polymers without heteroatoms, polymers and composite materials containing nitrogen and sulfur atoms, as well as polymers and mixtures with halogen atoms.

It has been revealed that the structure of environmental load from thermal methods of recycling in urban environment consists of contamination with products of incomplete combustion of carbon component and release of toxic substances formed when heteroatoms exist in the polymer structure.

Analysis of patterns of thermal decomposition of polymer materials was carried out both in pyrolysis and combustion conditions. Pyrolysis and fire oxidation of pyrolysis products have been shown to occur in spatially separated areas. Toxic compounds formed from heteroatoms and conditions of formation of these compounds are defined.

The necessity of developing non-thermal methods of processing polymer products containing heteroatoms of nitrogen and sulphur is shown, and versions are proposed.

The possibility of reducing the formation of toxic products in case of thermal utilization of polymer products of chemistry and petrochemicals containing chlorine heteroatom in the composition has been determined.

**Keywords:** thermal recycling methods, pyrolysis, combustion, polymeric materials, synchronous thermal analysis, mass spectrometry.

**Красновских Марина Павловна** (Пермь, Россия) – заведующая лабораторией термических методов анализа кафедры «Неорганическая химия, химическая технология и техносферная безопасность», Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, Пермь, ул. Букирева, 15, e-mail: krasnovskikh@yandex.ru).

**Krasnovskikh Marina** (Perm, Russian Federation) – Head of the Laboratory of Thermal Analysis Methods of Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State National Research University (614990, Perm, Bukirev st., 15, e-mail: krasnovskikh@yandex.ru).