

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В.Б. Босник, Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, М.П. Красновских, Л.В. Рудакова

**ООО "Научно-исследовательский центр РТПласт",
Пермский национальный исследовательский политехнический университет**

Рассмотрен метод крекинга вторичных синтетических полимеров, включение их в производственную систему как сырья для получения битумоподобных материалов на примере наиболее многотоннажных из них – вторичных пластиков и отработанных покрышек. Показано, что в условиях высоких давлений и температур в реакторе экструзионного типа возможно из отходов синтетических полимеров образование битумоподобных продуктов для применения в неэнергетических отраслях.

Ключевые слова: синтетические полимерные отходы, ресурсный потенциал, битумоподобные материалы, циркуляционная экономика

Promising Areas for Producing Bitumen-like Materials Based on Synthetic Polymers Waste

V.B. Bosnik, Ya.I. Vaisman, A.A. Ketov, M.P. Krasnovskikh, L.V. Rudakova

**Research Center RTPlast LLC, 105203 Moscow, Russia,
Perm National Research Polytechnic University, 614990 Perm, Russia**

The method of cracking secondary synthetic polymers is considered, involving them into the production system as raw materials for producing bitumen-like materials, using this example as the most multi-tonnage ones – secondary plastics and end of life tires. Under conditions of high pressures and temperatures in an extrusion-type reactor, the formation of bitumen-like products for using in non-energy industries from synthetic polymer wastes is shown.

Key words: synthetic polymer waste, resource potential, bitumen-like materials, circular economy

DOI: 10.18412/1816-0395-2020-5-34-39

В России методы обращения и переработки отходов определяются Федеральным Законом "Об отходах производства и потребления". Приоритетными методами утилизации отходов признаются повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация) и извлечение полезных компонентов для их повторного

применения (рекуперация). В соответствии с этими приоритетами при постепенном переходе от линейной к циркуляционной экономике происходит расширение использования ресурсного потенциала отходов и вовлечение их в производственную систему. Представляется целесообразным при переработке отходов синтетических полимерных материалов вовлекать их материальный ресурс в производственную систему и использо-

вать его для производства новых продуктов. Следует рассматривать отходы синтетических полимерных материалов как сырьевой ресурс для создания конкурентоспособных продуктов с прибавочной стоимостью и обладающих сформировавшимся рынком [1].

В настоящее время отходы синтетических полимеров образуются в значительных количествах и отмечается тенденция к постоянному росту

объемов их образования. К таким многотоннажным отходам, помимо пластмасс, можно отнести отработанные покрышки пневматических шин, которые формально являются композиционными материалами, но основную долю их массы составляют резины, являющиеся преимущественно вулканизированными стирол-бутадиеновыми полимерами. По данным [2], ежегодно образуется примерно 100 млн т отходов в виде вторичных пластиков, и эта величина имеет устойчивую тенденцию роста. Это количество не включает около 1,5 млрд отработанных покрышек [3], что составляет еще примерно 40–50 млн т.

Цель данной работы — определить принципиальную возможность переработки отходов синтетических полимерных материалов в сырьё для производства новых видов продукции, востребованных на рынке, в объемах, сопоставимых с количеством образующихся полимерных отходов. В качестве объекта исследования были выбраны полипропилен и резина отработанных покрышек как типичные и наиболее массовые виды синтетических полимерных отходов.

Для переработки отходов синтетических полимеров наиболее широко применяемым методом является сжигание, позволяющее использовать энергетический потенциал отходов. Однако имеются существенные недостатки, присущие этому методу. Во-первых, сжигание полимерных отходов требует глубокой сортировки сырья для предотвращения попадания материалов с гетероатомами хлора и серы в сырьевую смесь. Так, окисление поливинилхлорида приводит к образованию в продуктах сгорания крайне токсичных соединений [4]. Сера также является типичным компонентом некоторых полимеров, в частности отработанных автомо-

бильных покрышек, и обычно в процессе сжигания окисляется до диоксида серы. Наличие такого гетероатома, как азот, в пластиках также может иметь крайне негативные последствия при их сжигании. Во-вторых, даже при тщательной организации процессов сортировки сырья, сжигания и качественной газоочистки неизбежным следствием этого метода служит выброс диоксида углерода, являющегося основным парниковым газом.

Поэтому широко применяемое сжигание синтетических полимерных отходов и биоразлагаемых материалов (органические отходы, макулатура, дерево), используемое для производства тепловой энергии [5], считающееся перспективным в цементной промышленности [6], целесообразно рассматривать только как альтернативу размещению вторичных полимерных материалов на полигонах ТКО.

Считается, что наиболее простым и экономически доступным методом использования материального потенциала полимерных отходов является их пиролиз. Однако этот метод при кажущемся использовании материального потенциала отходов полимерных материалов в действительности, с точки зрения ресурсосбережения и циркуляционной экономики, по сути, не отличается от прямого сжигания вторичных пластиков, так как жизненный цикл отходов при этом необратимо завершается переходом в углекислый газ и воду. Поэтому более перспективны технические решения, позволяющие использовать материальный ресурс отходов полимеров как сырьё для получения новых продуктов, целевых веществ и материалов.

Наиболее очевидным решением является встраивание фрагментов молекул перерабатываемого отхода полимера

в структуру нового полимерного материала. Известны работы по использованию отходов полимеров для производства изделий бытового назначения. На примере системы полиэтилен низкой плотности — полилактид экспериментально показано, что применение вторичного полиэтилена в количестве 30 % по массе не ухудшает необходимые технологические характеристики: относительное удлинение и прочность при разрыве остаются в нужных пределах [7]. Направленное управление процессом деполимеризации полиэтилентерефталата, полистирола и полиметилметакрилата может привести к образованию индивидуальных продуктов в виде эфиров терефталевой кислоты, стирола и метилметакрилата [8].

Для отходов автопокрышек результатом переработки может быть производство девулканизированного продукта, пригодного для вторичного использования в резинотехнической отрасли. Девулканизация отработанных покрышек в автоклаве [9] или в двушнековом экструдере [10] позволяет получить регенерированную сырую резину с высокими потребительскими свойствами. В описанном случае экструдер выполняет роль реактора, где в условиях высоких температур и давления происходит дробление высокомолекулярных молекул на короткие фрагменты, а отсутствие возможности удаления газообразных продуктов приводит к приемлемому выходу целевых углеводородов невысокой молекулярной массы.

Различные технические решения известны и для других полимерных материалов [11].

Эти методы переработки отходов полимеров позволяют использовать материальный потенциал отходов с получением целевых востребованных продуктов. Приме-



Рис. 1. Выход битумоподобного продукта в процессе переработки отходов синтетических полимеров:
А – шнеки экструдера; Б – битумоподобный продукт

Fig. 1. The output of the bitumen-like product in the process of processing synthetic polymer waste:
А – screws of the extruder; Б – bitumen-like product

ром таких продуктов, которые могут быть получены и имеют широкий и устойчивый рынок, могут быть модификаторы битума [12]. В на-

стоящее время в связи с растущим спросом и хорошими потребительскими свойствами использование частиц резиновой крошки как добавки в первичный битум стало обычной практикой.

На основании изложенного представляется целесообразным рассмотреть возможность переработки вторичных синтетических полимеров в битумоподобные материалы, имеющие стабильный спрос на рынке. В своем исследовании мы исходили из предположения, что в условиях температур 300–550 °С и давления выше 2–3 МПа полимерные молекулы разрушаются с образованием радикалов, которые при невозможности удаления из зоны реакции рекомбинируют с образованием более низкомолекулярных продуктов. В результате такого крекинга отходов синтетических полимеров предполагалось образование олигомеров – битумоподобных материалов с потребительскими свойствами, допускающими их использование в качестве добавок к битумам.

Процесс был обеспечен в двухшнековом экструдере фирмы Rubbintec Ltd. с диаметром шнеков 65 мм и дли-

ной 2000 мм с внешним независимым обогревом.

На первом этапе была исследована принципиальная возможность крекинга резиновой крошки и образования низкомолекулярных продуктов. В качестве сырья использовалась резиновая крошка размером менее 2,0 мм, произведенная из отработанных автомобильных покрышек. Время пребывания в экструдере при 320 °С составляло 520 с, давление 2,5 МПа. Полученный продукт по внешнему виду существенно отличался от исходной резины, наблюдалось наличие вязкотекучих свойств при повышении температуры, что может быть связано с деструкцией полимерных молекул. Выход из аппарата в процессе переработки полимерных материалов в битумоподобный продукт представлен на рис. 1.

Предположение об образовании олигомеров подтверждается данными синхронной термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией в токе аргона (рис. 2).

Действительно, проведение процесса в сравнительно мягких для крекинга условиях, при температуре 320 °С и давлении 2,5 МПа, привело к увеличению доли летучих соединений в образцах с 61,0 до 66,2 % по массе. Очевидно, что этот эффект может наблюдаться только при образовании низкомолекулярных соединений из исходного полимерного материала в условиях крекинга. Вследствие того, что в исходную композицию не вводились дополнительные реагенты, можно предположить, что единственным источником низкомолекулярных углеводородов являются фрагменты исходных полимерных молекул. При этом в продуктах пиролиза увеличивается количество непредельных углеводородов.

Материальным подтверждением увеличения количества непредельных углеводо-

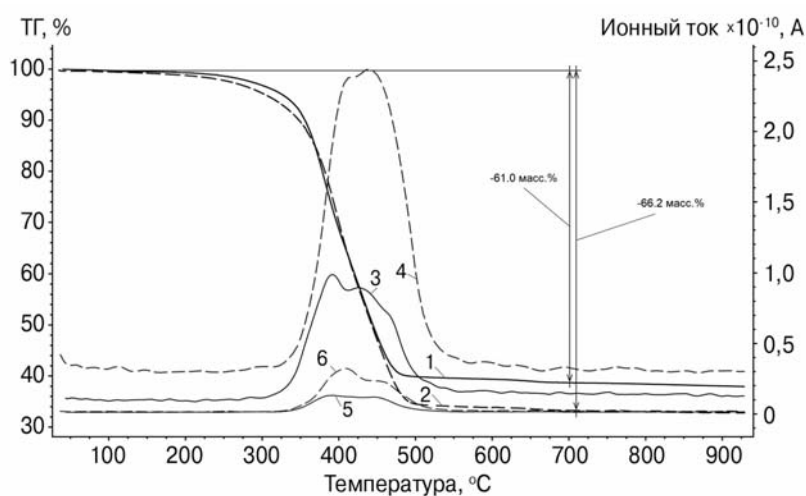


Рис. 2. Совмещенные кривые термогравиметрии (ТГ) для резиновой крошки (1); продукта крекинга (2); ионных токов, $m/z = 26$, (ацетилен) резиновой крошки (3); продукта крекинга (4); ионных токов, $m/z = 78$, (бензол) резиновой крошки (5); продукта крекинга (6)

Fig. 2. Superimposed curves of Thermogravimetric analysis (TG) for rubber crumb (1); cracking product (2); ion currents, $m/z = 26$, (acetylene) rubber crumb (3); cracking product (4); ion currents, $m/z = 78$, (benzene) crumb rubber (5); cracking product (6)

родов в полученном продукте являются представленные на рис. 2 ионные токи наиболее типичных представителей непредельных соединений — ацетилена и бензола. Очевидно, что площадь пиков ионных токов, пропорциональная количеству вещества, в обоих случаях более чем в 2 раза больше для продукта крекинга, чем для исходного материала.

Увеличение количества двойных связей $C=C$ в продукте и соответствующее снижение связей $C-H$ фиксируется и результатами инфракрасной спектроскопии, представленными на рис. 3.

На ИК-спектрах выделено два участка. На участке *A* на спектре продукта экструзионного крекинга появляется пик при $1500-1700\text{ см}^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям связи $C=C$ в соответствии со справочными данными. Одновременно в ИК-спектре продукта исчезает пик при волновом числе $2800-3000\text{ см}^{-1}$, присутствующий в исходном материале и соответствующий валентным колебаниям связи $C-H$.

Эксперимент подтвердил предположение, что в условиях крекинга, при температурах выше $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении $2,5\text{ МПа}$ и невозможности удаления газообразных продуктов из зоны реакции, происходит дробление полимерных молекул и рекомбинация свободных радикалов с образованием низкомолекулярных продуктов. Необходимостью компенсации неспаренных электронов свободных радикалов объясняется увеличение количества соединений с непредельными связями в полученном продукте. Для увеличения количества свободных радикалов в реакционной смеси было предложено добавить в сырье источник свободных радикалов в виде окислителя, которым при условиях реакции могут быть молекулы воды.

На втором этапе исследований была рассмотрена воз-

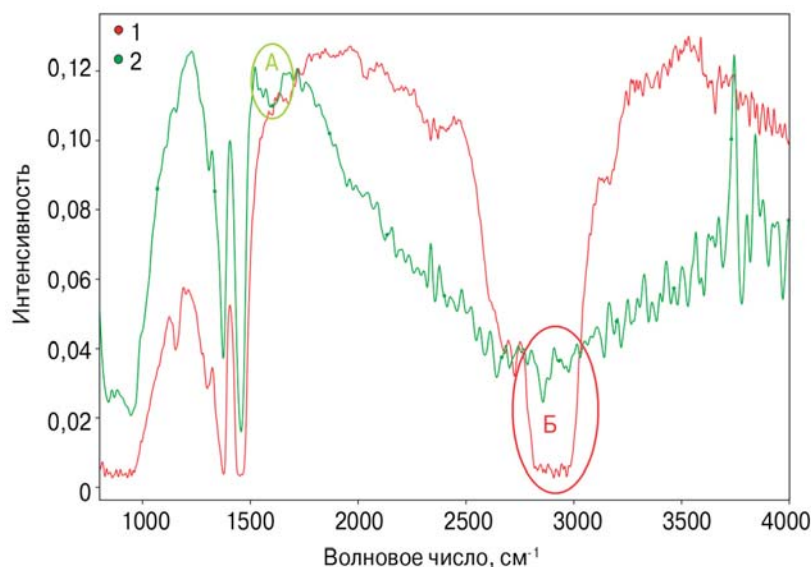


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения резиновой крошки (1) и продукта крекинга (2)

Fig. 3. Infrared absorption spectra of rubber crumb (1) and cracking product (2)

можность крекинга отходов полипропилена с образованием низкомолекулярных продуктов. Для эксперимента был выбран наиболее химически инертный вид предельных углеводородов — полипропилен, а для интенсификации реакции помимо добавления 5 % по массе воды была увеличена температура процесса до $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление до $3,5\text{ МПа}$ при времени пре-

бывания материала в реакционной зоне 520 с .

Результаты термогравиметрического анализа, синхронного с масс-спектрометрией в аргоне исходного полипропилена и продукта крекинга, представлены на рис. 4.

Другой особенностью, подтверждающей дробление полимерных молекул, является существенное снижение температуры плавления у

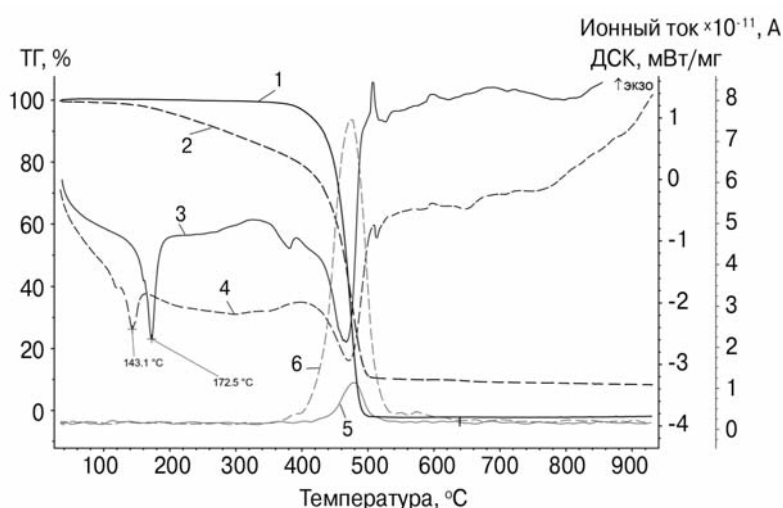


Рис. 4. Совмещенные кривые термогравиметрии (ТГ) для вторичного полипропилена (1); продукта экструзионного крекинга (2); ДСК полипропилена (3); продукта крекинга (4); ионных токов, $m/z = 78$, (бензол) полипропилена (5); продукта крекинга (6)

Fig. 4. Superimposed curves of Thermogravimetric analysis (TG) for secondary polypropylene (1); extrusion cracking product (2); DSC polypropylene (3); cracking product (4); ion currents, $m/z = 78$, (benzene) polypropylene (5); cracking product (6)

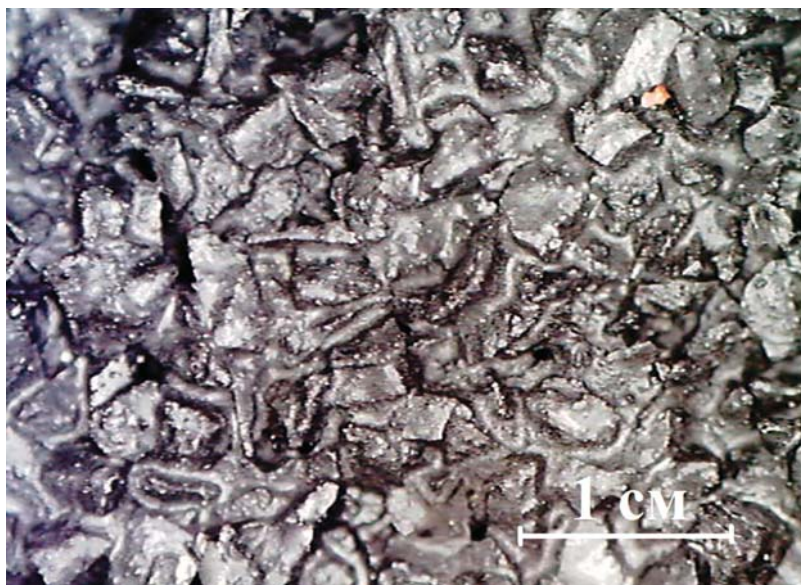


Рис. 5. Поверхность битумоминеральной смеси, полученной на основе продукта крекинга из отходов полипропилена и крупного песчаного заполнителя

Fig. 5. The surface of the bitumen-mineral mixture obtained on the basis of a cracking product from polypropylene waste and coarse sand aggregate

продукта крекинга в сравнении с исходным полипропиленом с 172,5 до 143,0 °С, фиксируемое на графиках дифференциальной сканирующей калориметрии. Наблюдаемое явление хорошо согласуется с результатами работы [11], в которой также наблюдалось снижение температуры плавления у продукта крекинга и дополнительно было подтверждено исследованиями по изменению молекулярно-массового распределения.

Помимо снижения средней молекулярной массы продукта проведение крекинга, как уже отмечалось, приводит к образованию непредельных соединений и изомеризации. На рис. 4 представлены кривые ионных токов молекул $m/z = 78$, что соответствует бензолу. Сопоставление площадей пиков, соответствующих бензолу для исходного полипропилена и продукта крекинга, позволяет оценить, что во втором случае бензола образуется больше в 11,3 раза. Этот факт свидетельствует о разрушении полимерных молекул в ходе обработки с образованием олигомерных продуктов, близких к битумоподобным материалам.

Следует отметить, что, согласно ГОСТ 18180 "Битумы нефтяные", битумы должны находиться в расплавленном состоянии при температурах не ниже 125 °С и не выше 180 °С. Поэтому полученный продукт может быть characterized как битумоподобный и можно предположить, что в расплавленном состоянии будет смешиваться с битумами в любых соотношениях.

Для подтверждения возможности использования полученного материала как добавки в битумы был проведен тест по ГОСТ 11508-74 "Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком" для определения возможности создания битумоминеральных смесей. Для приготовления битумоминеральной смеси был взят крупный песчаный заполнитель фракции 2–5 мм в количестве 50 % по массе и полученный битумоподобный материал. Смесь приготовлена при температуре 150 °С, заложена и утрамбована в металлической форме. По результатам исследования сцепления полученного продукта с поверхностью минерального материала битумоминеральная смесь призна-

на выдержавшей испытание. Установлено, что полученный битумоподобный продукт образует битумоминеральные смеси в широком диапазоне соотношений исходных компонентов.

Внешний вид поверхности образца при соотношении компонентов, близких к асфальтобетонной смеси, показан на рис. 5. Очевидно, что по внешнему виду полученная битумоминеральная смесь не отличается от используемых в дорожном строительстве.

Поэтому на основании данных по температуре плавления и адгезионных свойств продукта, полученного из вторичных полимеров методом крекинга, можно рекомендовать его для дальнейших исследований в качестве добавки в битумы. Широкий диапазон технических характеристик дорожных битумов, определяемый ГОСТ 22245-90 "Битумы нефтяные дорожные вязкие", для различных дорожно-климатических зон допускает применение совместимых добавок для придания требуемых характеристик дорожным битумам и позволяет предположить применение с этой целью разрабатываемых продуктов после дополнительных исследований. В то же время дальнейшее изучение влияния условий экструзионного крекинга на свойства получаемого продукта позволит направленно получать из отходов синтетических полимеров битумоподобные продукты с заранее заданными характеристиками.

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена принципиальная возможность переработки отходов синтетических полимеров в битумоподобный материал. Полученный материал в соответствии с температурой перехода в жидкое состояние и адгезии к заполнителю может быть применен в качестве добавки к битумам после дополнительных исследований.

Литература

1. **Lieder M., Rashid A.** Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*. 2016. 115 (1). P. 36–51.
2. **Gabbar H.A., Aboughaly M., Barry Stoute C.A.** DC Thermal Plasma Design and Utilization for the Low Density Polyethylene to Diesel Oil Pyrolysis Reaction. *Energies*. 2017. 10(6). P. 784.
3. **Williams P.T.** Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*. 2013. 33(8). P. 1714–1728.
4. **Кузнецов Н.П., Тененев В.А., Хайбулин Р.Г.** Технические решения по предотвращению образования диоксинов при термической утилизации промышленных отходов. *Экология промышленного производства*. 2014. № 2. С. 7–12.
5. **Полыгалов С., Ильиных Г., Коротаев В.** Управление свойствами твердого топлива из отходов. *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 10. С. 18–23.
6. **Вайсберг Л., Михайлова Н.** Сепарация твердых коммунальных отходов с получением топлива для цементной промышленности. *Экология и промышленность России*. 2016. Т. 20. № 12. С. 4–8.
7. **Тертышная Ю., Подзорова М., Попов А.** Вторичное использование полимерных материалов: смеси полиэтилен – полилактид. *Экология и промышленность России*. 2016. Т. 20. № 7. С. 22–25.
8. **Насыбуллин А., Морозов О., Морозов Г.** Электромагнитные поля в технологии интенсификации процессов переработки полимерных отходов. *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 11. С. 19–23.
9. **Dobrotă D., Dobrotă G.** Reducing of Energy Consumption by Improving the Reclaiming Technology in Autoclave of a Rubber Wastes. *Energies*. 2019. 12(8). P. 1460.
10. **Пат. 2651203, МПК C08L 17/00.** Композиция для девулканизации сшитой сульфидными связями резины и способ девулканизации с использованием этой композиции. Воробьев Л.Р., Босник В.Б. Заявл. 15.04.2016. Оpubl. 18.04.2018.
11. **Zhouchao Guo, Xia Lan, Ping Xue.** High-Precision Monitoring of Average Molecular Weight of Polyethylene Wax from Waste High-Density Polyethylene. *Polymers*. 2020. V. 12. № 1. P. 188.
12. **Zanetti M.C., Fiore S., Ruffino B., Santagata E., Dalmazzo D., Lanotte M.** Characterization of crumb rubber from end-of-life tyres for paving applications. *Waste Management*. 2015. V. 45. P. 161–170.

References

1. **Lieder M., Rashid A.** Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*. 2016. 115 (1). P. 36–51.
2. **Gabbar H.A., Aboughaly M., Barry Stoute C.A.** DC Thermal Plasma Design and Utilization for the Low Density Polyethylene to Diesel Oil Pyrolysis Reaction. *Energies*. 2017. 10(6). P. 784.
3. **Williams P.T.** Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*. 2013. 33(8). P. 1714–1728.
4. **Kuznetsov N.P., Tenenev V.A., Khaibulin R.G.** Tekhnicheskie resheniya po predotvrashcheniyu obrazovaniya dioksinov pri termicheskoi utilizatsii promyshlennykh otkhodov. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2014. № 2. S. 7–12.
5. **Polygalov S., Il'inykh G., Korotaev V.** Up-ravlenie svoystvami tverdogo topliva iz otkhodov. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2018. T. 22. № 10. S. 18–23.
6. **Vaisberg L., Mikhailova N.** Separatsiya tverdykh kommunal'nykh otkhodov s polucheniem topliva dlya tsementnoi promyshlennosti. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2016. T. 20. № 12. S. 4–8.
7. **Tertyshnaya Yu., Podzorova M., Popov A.** Vtorichnoe ispol'zovanie polimernykh materialov: smesi polietilen – polilaktid. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2016. T. 20. № 7. S. 22–25.
8. **Nasybullin A., Morozov O., Morozov G.** Elektromagnitnye polya v tekhnologii intensifikatsii protsessov pererabotki polimernykh otkhodov. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2018. T. 22. № 11. С. 19–23.
9. **Dobrotă D., Dobrotă G.** Reducing of Energy Consumption by Improving the Reclaiming Technology in Autoclave of a Rubber Wastes. *Energies*. 2019. 12(8). P. 1460.
10. **Pat. 2651203, МПК C08L 17/00.** Kompozitsiya dlya devulkanizatsii sshitoy sul'fidnymi svyazyami reziny i sposob devulkanizatsii s ispol'zovaniem etoi kompozitsii. Vorob'ev L.R., Bosnik V.B. Zayavl. 15.04.2016. Opubl. 18.04.2018.
11. **Zhouchao Guo, Xia Lan, Ping Xue.** High-Precision Monitoring of Average Molecular Weight of Polyethylene Wax from Waste High-Density Polyethylene. *Polymers*. 2020. V. 12. № 1. P. 188.
12. **Zanetti M.C., Fiore S., Ruffino B., Santagata E., Dalmazzo D., Lanotte M.** Characterization of crumb rubber from end-of-life tyres for paving applications. *Waste Management*. 2015. V. 45. P. 161–170.

В.Б. Босник – ген. директор, ООО «Научно-исследовательский центр РТПласт», 105203 Россия, г. Москва, ул. Нижняя Первомайская 64, e-mail: vbosnik@gmail.com • Я.И. Вайсман – д-р мед. наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Россия, г. Пермь, Комсомольский пр. 29, e-mail: eco@pstu.ru • А.А. Кетов – д-р техн. наук, профессор, e-mail: alexander_ketov@mail.ru • М.П. Красновских – зав. лабораторией, e-mail: krasnovskih@yandex.ru • Л.В. Рудакова – д-р техн. наук, профессор, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru

V.B. Bosnik – Chief Executive Officer, Research Center RTPlast LLC, 105203 Russia, Moscow, Nizhnaya Pervomayskaya Str. 64, e-mail: vbosnik@gmail.com • Ya.I. Vaisman – Dr. Sci. (Med.), Professor, Perm National Research Polytechnic University, 614990 Russia, Perm, Komsomolsky Prospect 29, e-mail: eco@pstu.ru • A.A. Ketov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: alexander_ketov@mail.ru • M.P. Krasnovskih – Head of Laboratory, e-mail: krasnovskih@yandex.ru • L.V. Rudakova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru