

УДК 628.477:678:546.26

DOI: 10.15372/KhUR20150410

Эффекты самоорганизации продуктов каталитического термолиза поливинилхлорида на массивном железе

Д. В. ШУТИЛОВА^{1,2}, А. М. ВОЛОДИН¹, В. В. ЛАРИЧКИН²

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sychenko.diana@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)

(Поступила 23.03.15; после доработки 13.05.15)

Аннотация

Впервые показано, что проведение реакции в условиях RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures) сопровождается взаимодействием продуктов разложения поливинилхлорида (ПВХ) с массивным металлом и приводит к его самодиспергированию. Образующиеся наночастицы выступают в роли катализатора, на котором происходит рост углеродных нановолокон. Механизм такого самодиспергирования обусловлен протеканием окислительно-восстановительных превращений с участием компонентов реакционной среды, формирующейся в результате термолиза ПВХ.

Предложен технологически простой способ переработки отходов ПВХ в присутствии таких самоорганизующихся катализаторов. В результате этого процесса пластик полностью разлагается с образованием углеродных нановолокон. Обобщены литературные данные для процессов каталитической коррозии массивных металлов и сплавов. Исходя из проведенного анализа выбраны оптимальные параметры проведения процесса. С использованием методов электронной микроскопии изучена эволюция получаемых материалов в интервале температур от 420 до 1000 °С. Изучена морфология образующегося продукта и проведен его химический анализ. Установлена зависимость химического состава и морфологии образующихся продуктов от температуры синтеза. Приведены СЭМ-изображения структурированных продуктов синтеза, образующихся при различных температурах.

Ключевые слова: поливинилхлорид, железоуглеродистая сталь, термолиз, углеродные нановолокна, хлорид железа, переработка отходов, каталитическая коррозия, процессы самоорганизации, метод RAPET

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня тема переработки использованных пластмассовых изделий особенно актуальна во всем мире, поскольку объемы производимых пластмасс и их отходов неуклонно растут. Наибольшую экологическую опасность представляют полимерные отходы, стойкие к влиянию естественных природных условий и не подверженные саморазложению. Особенно опасны пластики, в состав которых входят галогены. При их сжигании на воздухе могут образоваться диоксины – глобальные экоток-

сиканты, обладающие мощным мутагенным, иммунодепрессантным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием [1]. Они слабо расщепляются и накапливаются как в организме человека, так и в биосфере планеты, включая воздух, воду, пищу.

Переработке пластиковых отходов с получением разнообразных углеродных наноматериалов посвящено большое число работ [2–5]. Все они предполагают переработку пластмасс, не содержащих в своем составе галогены.

Поливинилхлорид (ПВХ) также представляет собой сырье, при переработке которого

можно получать ценные продукты с полезными свойствами. А поскольку он содержит углерод, его можно использовать в технологиях получения углеродных структурированных материалов. Известно, что структурированный углерод обладает многими привлекательными потребительскими свойствами, например высокой проводимостью и механической прочностью, специфическими химическими и поверхностными свойствами [6].

С другой стороны, галогенсодержащие полимеры, такие как ПВХ, могут служить источником солей галогенидов металлов. Например, хлорное железо применяют в производстве строительных материалов в качестве добавки к портландцементу для ускорения процесса схватывания. Рекомендуемая величина водоцементного отношения (В/Ц) равна 0.4–0.5, и добавление хлорного железа позволяет повышать этот параметр. Раствор хлорида железа используется для изготовления силикатного кирпича и как гидроизоляционная добавка в раствор при проведении строительных работ.

В настоящей статье предложен одноступенчатый, технологически простой способ переработки галогенсодержащих пластиковых отходов. Метод разработан в лаборатории проф. А. Геданкена (университет им. Бар-Илана, Израиль), основан на термолизе органических прекурсоров в замкнутом объеме и получил название “Реакция под аутогенным давлением и при повышенных температурах” (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures, RAPET). Ранее этот подход был применен в синтезе разнообразных углеродных и неорганических наноматериалов [7–10]. Как показано в работе [8], при использовании полиэтилена в качестве углеродсодержащего сырья в присутствии ацетата кобальта (II) можно получать многослойные нанотрубки углерода. Процесс проводится под высоким давлением и при температуре 850 °С. Давление генерируется за счет разложения полимера в замкнутой системе.

Сегодня углеродные структуры получают из жидкого и газообразного (например, дихлорэтан) углеродсодержащего сырья на Fe- и Ni-содержащих катализаторах [6, 11, 12].

Оригинальность предлагаемой нами технологии заключается в том, что впервые в ус-

ловиях RAPET для этих целей используется твердое сырье на основе отходов галогенсодержащих пластмасс. Показана возможность применения массивного железа в качестве самоорганизующегося катализатора роста углеродных наноструктур.

Недавно мы изучили продукты, образующиеся в результате термолиза в условиях RAPET различных полимерных отходов [13]. В качестве исследуемых материалов выбраны образцы пластиковых отходов: полиэтилен, ABS-пластик (сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом), полихлорвинил, тефлон (полифторированный углерод). Обнаружено, что при термической деструкции всех этих материалов в отсутствие катализатора-металла образуется сферический структурированный углерод. Это хорошо согласуется с данными работ [7, 8].

Объектом настоящего исследования выбран ПВХ. В отсутствие металла-катализатора продукт его термолиза в условиях RAPET представлен сферическими микрочастицами углерода с узким распределением по их размерам $d \sim 1.5$ мкм [13]. В состав этого полимера входят и галоген (окислитель), и водород (восстановитель), поэтому он может стимулировать процессы каталитической коррозии массивного металла, сопровождающиеся образованием его каталитически активных частиц.

Цель настоящей работы – проверка этой гипотезы и установление возможности переработки отходов ПВХ методом каталитического термолиза с образованием углеродных структур и хлоридов металлов для дальнейшего модифицирования ими строительных материалов и изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования морфологии образующихся продуктов и их химического анализа использован сканирующий электронный микроскоп EVO50 XVP (Karl Zeiss, Германия). Реактором служили запаянные кварцевые ампулы, которые загружались в высокотемпературную печь.

В качестве предшественника катализатора выбран железосодержащий сплав – углеродистая сталь. Химический анализ с исполь-

зованием сканирующего электронного микроскопа показал, что содержание железа в нем составляет 99 %. В экспериментах использовались отходы ПВХ.

Для получения образца углеродных структур, модифицированных хлоридом железа, использовалась ампула из кварцевого стекла вместимостью 0.35 см³. Образец проволоки готовили из стали длиной 3–5 мм. Образец ПВХ размещали на проволоке таким образом, чтобы часть металлической поверхности была свободной. Ампула с образцом запаивалась и загружалась в высокотемпературную печь. В результате предварительных экспериментов установлены температуры проведения каталитического термолитического процесса – 700 и 900 °С. При этих температурах эффективно шли процессы каталитической коррозии массивного железа и формирования углеродных структур.

Термолитический процесс протекал в камере высокотемпературной печи Nabertherm НТС 01/14-НТСТ 08/16 (Германия). Оптимальная продолжительность процесса составляла 6 ч. Скорость нагрева образца зависела от выбранной температуры процесса. Для достижения температуры 900 °С образцы нагревались со скоростью 3.5 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

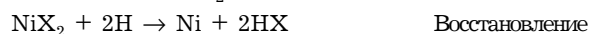
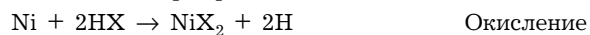
Изучение металлических сплавов в условиях каталитического термолитического процесса

Каталитический синтез наноструктурированных углеродных материалов в большинстве случаев проводится с использованием металлов подгруппы железа [11, 12], поэтому выбран металлический сплав железа (сталь). Известно, что массивный металл или его сплав не способны инициировать процесс роста углеродных наноструктур: такой способностью обладают только его дисперсные частицы.

Недавно сотрудниками Института катализа СО РАН был обнаружен феномен структурной и химической самоорганизации катализаторов в процессе роста углеродных наноматериалов. Показано [11, 12], что массивный металлический никель и его сплавы в процессе взаимодействия с реакционной средой, в составе которой имеются хлорсодер-

жащие углеводороды, диспергируются и формируют однородные по составу металлические частицы. В дальнейшем эти частицы выполняют функцию эффективных катализаторов роста углеродных наноматериалов.

Авторы [11, 12] показали, что каталитически активные частицы металлического Ni формируются в ходе окислительно-восстановительных превращений:



где X – галоген, входящий в состав реакционной смеси.

Можно полагать, что аналогичные реакции протекают и в нашем случае при использовании массивного железа. Они могут сопровождаться существенным “разрыхлением” поверхности металла и появлением на ней частиц с широким распределением по размерам. Предполагается, что в процессе окисления образуются галогениды металлов и значительное количество водорода, который способствует их восстановлению. В результате образуются дисперсные частицы металла с размером $d = 150\text{--}200$ нм [11, 12, 14, 15].

В настоящей работе предварительно изучено поведение массивного железа в условиях RAPET при наличии в системе только галогенсодержащих соединений углерода (C₆Cl₆, тефлон) либо только водородсодержащих пластмасс (полиэтилен). Обнаружено, что в первом случае образуются галогениды железа, а во втором случае диспергирования массивного железа не наблюдается, регистрируется лишь образование структурированного сферического углерода, который может быть получен и в отсутствие металла.

Поливинилхлорид содержит в своем составе и галоген, и водород, поэтому может инициировать процессы каталитической коррозии массивного металла, формирование его наночастиц и дальнейший рост на них углеродных структур.

Термолитический процесс в присутствии железистоуглеродистой стали

Химический состав и морфология продуктов процесса термолитического процесса ПВХ в присутствии катализатора существенно зависят от температуры процесса. На каждом этапе повы-

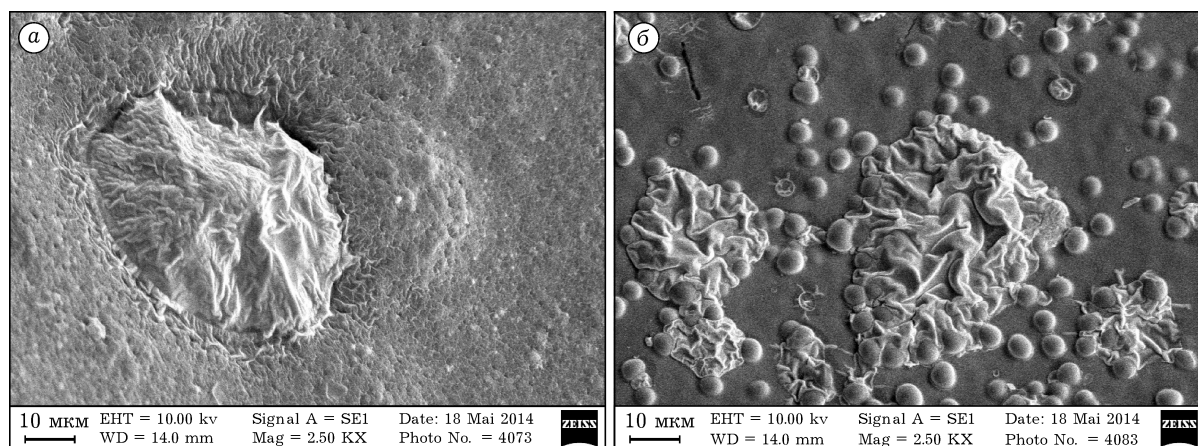


Рис. 1. СЭМ-изображения продуктов термоллиза поливинилхлорида при 420 °С на поверхности железоуглеродистой стали (а) и в свободном объеме ампулы (б).

шения температуры образуются структуры с различной морфологией и размерами. Экспериментальное исследование продуктов проводилось при температурах 420, 500, 600, 900 и 1000 °С. Продолжительность нагрева была постоянной.

При температуре 420 °С структурированный углерод не образуется. Из данных рис. 1 видно, что процесс термоллиза при 420 °С находится на начальной стадии, имеются зачатки структурных форм углерода и сферический структурированный углерод (см. рис. 1, б), который изучен нами ранее [13].

При температуре 500 °С образуются структуры, которые покрывают весь металлический предшественник (рис. 2).

При 600 °С продолжается активное формирование структур на металлической поверх-

ности. Из данных рис. 3 следует, что морфология структур изменяется с повышением температуры. Результаты химического микроанализа образующихся продуктов (см. рис. 3, з) указывают на появление хлоридов железа (II). За счет образования большого количества газообразных соединений создаются высокие давления, что способствует смещению химического равновесия в сторону исходных веществ, а хлорид железа (II) – интермедиат процесса, способный существовать при 600 °С. В зависимости от среды процесса термоллиза газообразные соединения, образующиеся в объеме реагирующей смеси, могут быть представлены хлороводородом, хлором, диоксидом и оксидом углерода, водородом, парами воды.

Согласно данным [16], хлорид железа (II) начинает разрушаться при температуре выше

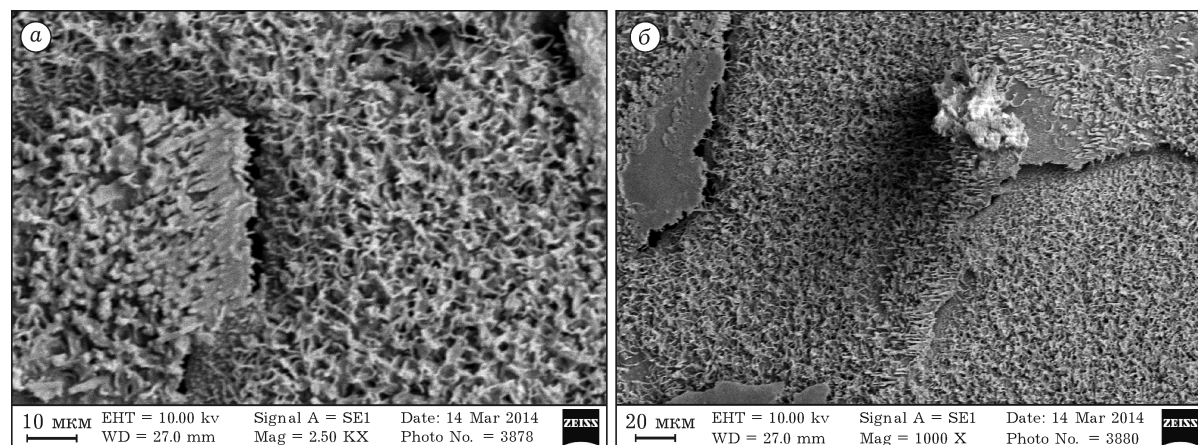


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов термоллиза поливинилхлорида в присутствии железоуглеродистой стали при 500 °С с высоким (а) и низким (б) разрешением.

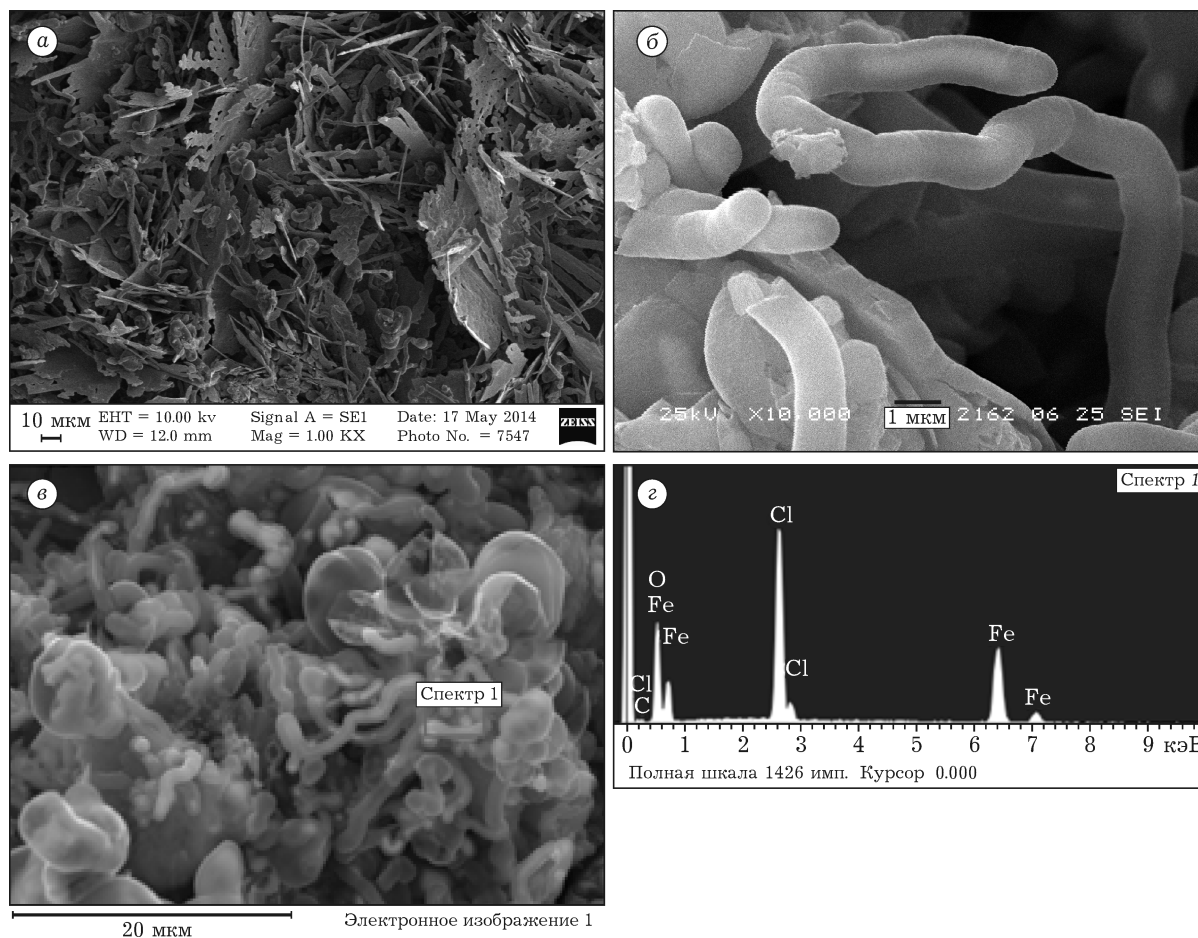


Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов термолитза поливинилхлорида в присутствии железуглеродистой стали при 600 °С (а-в) и результаты химического анализа (г).

600 °С. Во избежание образования интермедиатов температуру процесса повысили до 900 °С. Согласно данным СЭМ-изображений и химического микроанализа, в результате термолитза при температуре 900 °С образуется уг-

леродный продукт (рис. 4). Химический анализ образующихся структур показал, что они полностью состоят из углерода.

При 1000 °С морфология углеродных наноструктур не изменяется, что подтверждает-

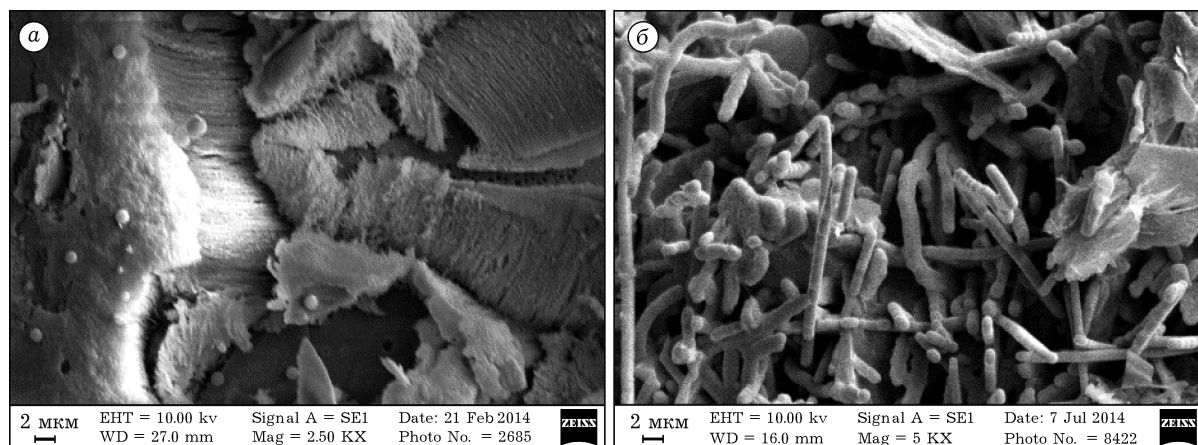


Рис. 4. СЭМ-изображения продуктов термолитза поливинилхлорида при 900 °С в свободном объеме ампулы (а) и на поверхности железуглеродистой стали (б).

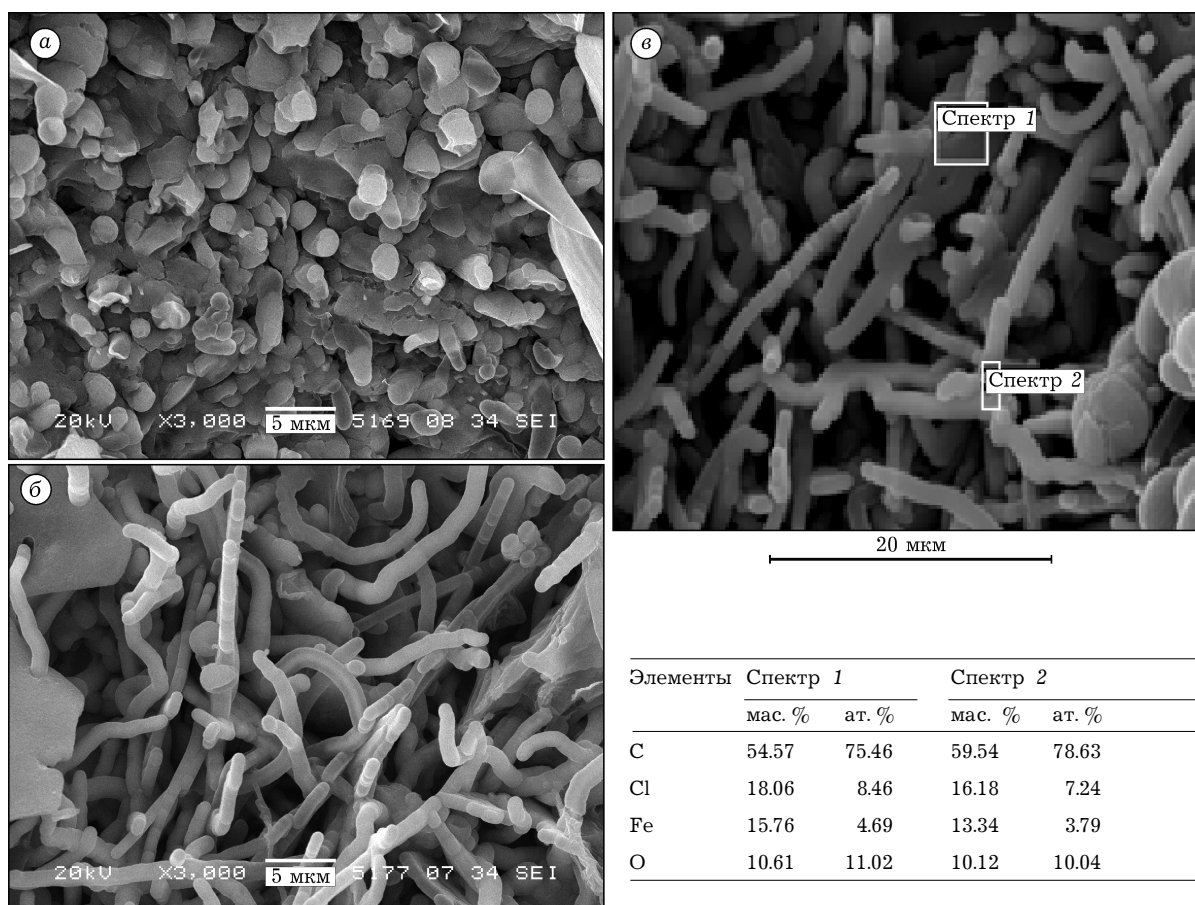


Рис. 5. СЭМ-изображения продуктов термоллиза поливинилхлорида в присутствии железистого углеродистого металла при 1000 °С (а-в) и результаты химического анализа.

ся данными рис. 5 и химического микроанализа. Таким образом, образующиеся при 900 °С структуры стабильны в условиях RAPET и при 1000 °С. В этих условиях вся металлическая поверхность покрыта углеродным продуктом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые показано, что в условиях RAPET при взаимодействии продуктов разложения ПВХ и массивного металла происходит его самодиспергирование. Образующиеся наночастицы выступают в роли катализатора, на котором происходит рост углеродных нановолокон.

В результате проведенных экспериментов установлены условия образования структурированного углеродного продукта в условиях RAPET. Определяющим фактором является температура синтеза. Экспериментальным

путем установлено, что в диапазоне 900–1000 °С образуются углеродные структуры и обеспечивается хорошая воспроизводимость результатов экспериментов. Хлорид железа в данных условиях образуется в результате недостатка водорода и большого избытка металла и при этом не препятствует протеканию процесса. При температурах 500–800 °С образуются галогениды железа, устойчивые в этом диапазоне температур и условиях проведения процесса. Морфология галогенидов железа существенно различается в зависимости от температуры синтеза.

Нами установлено, что на поверхности сплава железа в окислительно-восстановительной среде, которую создают продукты разложения ПВХ, возможны процессы самоорганизации. Предложен новый метод переработки отходов ПВХ, основанный на каталитическом разложении полимера, с получением продуктов, обладающих ценными фи-

зико-механическими свойствами. Процесс переработки пластика исключает возможность образования токсичных соединений, так как протекает в замкнутой герметичной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспективы и перспективы. М.: Наука, 1993. 223 с.
- 2 Pol V. G., Thiagarajan P. // *Environ. Monit.* 2010. No. 12. P. 455–459.
- 3 Pol V. G. // *Environ. Sci. Technol.* 2010. No. 44. P. 4753–4759.
- 4 Bazargan A., McKay G. // *Chem. Eng. J.* 2012. P. 377–391.
- 5 Zhuo C., Levendis Y. A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. No. 131. P. 39931.
- 6 Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- 7 Pol V.G., Motiei M., Gedanken A., Calderon-Moreno J., Yoshimura M. // *Carbon.* 2004. No. 42. P. 111–116.
- 8 Pol V. G., Pol S. Vilas, Moreno Jose M. C., Gedanken A. // *Carbon.* 2006. Vol. 44, No. 15. P. 3285–3292.
- 9 Pol S. V., Pol V. G., Frydman A., Churilov G. N., Gedanken A. // *J. Phys. Chem.* 2005. No. 109. P. 9495–9498.
- 10 Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A. // *Adv. Mater.* 2011. No. 23. P. 1179–1190.
- 11 Бауман Ю. И., Кенжин Р. М., Володин А. М., Мишаков И. В., Ведягин А. А. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 12, № 2. С. 157–165.
- 12 Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Буянов Р. А., Ведягин А. А., Володин А. М. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 4. С. 557–564.
- 13 Шутилова Д. В. (Сыченко Д. В.), Володин А. М., Ларичкин В. В., Черкасова Н. Ю. // *Экология и промышленность России.* 2014. № 10. С. 30–32.
- 14 Гладкий А. Ю., Каичев В. В., Ермолаев В. К., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46, № 2. С. 1.
- 15 Schmid B., Aas N., Grong O., Odegard R. // *Appl. Catal. A.* 2001. Vol. 215, No. 1–2. P. 257.
- 16 Рабинович В. А. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. С. 64.

