

## ПРОДУКТ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА КАК КОМПЛЕКСНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ

Бодьян Л.А.<sup>1</sup>, Варламова И.А.<sup>1</sup>, Гиревая Х.Я.<sup>1</sup>, Калугина Н.Л.<sup>1</sup>, Медяник Н.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail: [chem@magtu.ru](mailto:chem@magtu.ru)

Получен продукт химической деструкции полиэтилентерефталата. Расчет квантово-химических параметров соединений, входящих в состав продукта деструкции (этиленгликольтерефталат, диэтиленгликольтерефталат, терефталевая кислота, этиленгликоль), показал наличие активных электронодонорных (нуклеофильных) центров на атомах кислорода карбоксильной, сложноэфирной и гидроксильной групп. Расчет квантово-химических параметров функциональных групп, моделирующих структуру органической массы угля (ОМУ), позволил установить наличие электроноакцепторных (электрофильных) центров адсорбции, которыми являются углеродные фрагменты угольной поверхности с сосредоточенным на них максимальным положительным зарядом. Установлено, что взаимодействие ОМУ – реагент протекает по зарядо-контролируемому механизму, активные центры адсорбции ОМУ для взаимодействия с реагентом предоставляют нижние свободные молекулярные орбитали (НСМО), компоненты продукта деструкции полиэтилентерефталата – верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО). Доказана возможность использования продукта деструкции полиэтилентерефталата в качестве комплексного реагента, сочетающего свойства собирателя и пенообразователя, для извлечения органической массы угля. При использовании комплексного реагента получены более высокие показатели флотации по сравнению с традиционно применяемыми реагентами термогазойлем и КОБС. При уменьшении расхода реагента в 3,5 раза выход концентрата увеличился на 4,5% при практически одинаковой зольности.

Ключевые слова: химическая деструкция, комплексный реагент, органическая масса угля (ОМУ), сложные эфиры терефталевой кислоты, полиэтилентерефталат (PET).

## THE PRODUCT OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE CHEMICAL DESTRUCTION AS THE COMPLEX REAGENT FOR COAL ORGANIC MASS EXTRACTION

Bodyan L.A.<sup>1</sup>, Varlamova I.A.<sup>1</sup>, Girevaya H.Y.<sup>1</sup>, Kalugina N.L.<sup>1</sup>, Medyanik N.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia (455000, Magnitogorsk, Lenina, 38), e-mail: [chem@magtu.ru](mailto:chem@magtu.ru)

The product of polyethylene terephthalate chemical destruction was obtained. Quantum-chemical parameters of compounds-components of the destruction product (ethyleneglycolterephthalate, diethyleneglycolterephthalate, terephthalic acid, ethyleneglycol) were calculated, and these results were a foundation to evidence presence of active electron donor (nucleophilic) centers on oxygen atoms of carboxyl, ester and hydroxyl groups. Quantum-chemical parameters of functional groups which modeled a structure of the coal organic mass (COM) were calculated, and they were a basis to establish presence of electron acceptor (electrophilic) adsorption centers with maximum positive charge on coal surface carbon fragments. COM - reagent interaction runs using the charge-controlled mechanism was established: COM's active adsorption centers give lower unoccupied molecular orbitals (LUMO), components of the polyethylene terephthalate destruction product give highest occupied molecular orbitals (HOMO). The ability to use the polyethylene terephthalate destruction product as a complex reagent which combines collector and foamer properties to extract coal organic mass was proved. Use of the complex reagent leads to better parameters of flotation in comparison with traditional flotation reagents as thermogasoil and waste still bottoms of butyl alcohols was obtained. When reagent consumption was reduced 3.5 times concentrate output increased by 4.5% with nearly the same ash.

Keywords: chemical destruction, complex reagent, coal organic mass (COM), esters of terephthalic acid, polyethylene terephthalate (PET).

### Введение

Полиэтилентерефталат (PET) – линейный термопластичный полимер, являющийся самым распространенным из полиэфиров и имеющий широкое коммерческое применение в

виде синтетического волокна, пленок и изделий, изготавливаемых из ПЕТ-материала экструзией и литьем под давлением. По мере того как спрос на ПЕТ растет (последние несколько лет рост мирового рынка ПЕТ составляет в среднем 10% в год [1]), увеличивается количество отходов. В настоящее время отходы ПЕТ составляют более 30% от всех отходов пластмассы, и проблема их утилизации стоит очень остро.

С другой стороны, наблюдаемое в последние десятилетия ухудшение сырьевой базы углеобогатительных фабрик привело к необходимости вовлечения в переработку труднообогатимых низкометаморфизованных углей и, как следствие, к необходимости поиска новых реагентов для извлечения органической массы угля (ОМУ).

**Цель исследования** - изучение возможности использования продуктов химической деструкции полиэтилентерефталата в качестве комплексного реагента, сочетающего свойства собирателя и пенообразователя, для извлечения органической массы угля.

#### **Материал и методы исследования**

В качестве исследуемого материала использован продукт химической деструкции полиэтилентерефталата. Лабораторное тестирование проводилось методами хроматографии, ИК-спектromетрии, термогравиметрической дифференциально-сканирующей калориметрии в совмещении с ИК-Фурье- и масс-спектromетрией; расчет квантово-химических параметров осуществлялся полуэмпирическим методом PM3 в приближении RHF/6-311G(d) с использованием программного пакета HyperChem 7.5 Pro; заряды были рассчитаны с применением схем анализа заселённости по Малликену.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Способы утилизации ПЕТ можно сгруппировать следующим образом: использование в качестве наполнителей армирующих элементов, в том числе создание композиционных материалов; сжигание для получения тепловой энергии; депонирование (захоронение) на полигонах ТБО; механический рециклинг; радиодеструкция; химическая переработка, то есть получение исходных мономеров и искусственного топлива [8]. Для России наиболее приемлемым способом утилизации ПЕТ является механический рециклинг (доля данного способа в общем объеме перерабатываемого ПЕТ – 70-75%), поскольку он не требует применения дорогостоящего специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов. Химическая переработка полимерных отходов (до 20% в общем объеме перерабатываемого ПЕТ) включает пиролиз, каталитический термолиз и химический рециклинг ПЕТ – сольволиз. При сольволизе ПЕТ подвергается деполимеризации под действием метанола (метанолиз), этиленгликоля (гликолиз), кислот (гидролиз) или щелочей (омыление) [2]. Химические способы переработки в основном направлены на использование ПЕТ-отходов, потерявших первичные свойства и трудных для переработки другими

способами [9]. К основным недостаткам пиролиза и каталитического термоллиза следует отнести высокую стоимость оборудования. Поэтому для переработки PET методом химической деструкции выбран не требующий значительных энергозатрат и использования дорогостоящего оборудования способ деполимеризации под действием гликоля.

Процесс подготовки PET-тары к переработке включал: предварительное измельчение тары с колпачками из полиэтилена (PE) в роторной мельнице; мойку с удалением крышек, колец и этикеток во флотационном танке; отделение этикеточного клея щелочным раствором в моечном агрегате; отделение моечной воды от обрезков PET/PE в емкости с фильтрующим дном; разделение PET и PE трехступенчатым процессом в специальной емкости; дробление; сушку дробленого PET; окончательное измельчение PET.

Химическую деструкцию полиэтилентерефталата осуществляли в реакторе, оснащенном перемешивающим устройством и терморегулятором. В реактор заливали до 1000 см<sup>3</sup> гликоля, помещали 500 г измельченного PET и вводили катализатор - 0,01%-ный раствор ацетата цинка. Полученную смесь нагревали и выдерживали в течение часа при 190 °С.

Методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и газовой хроматографии был установлен состав полученного продукта деструкции, представляющего собой устойчивую эмульсию этиленгликольтерефталата (~ 30%), диэтиленгликольтерефталата (~ 50%) и терефталевой кислоты (~ 15%) в слабополярном растворителе – гликоле (~ 5%). Таким образом, основными компонентами продукта химической деструкции полиэтилентерефталата являются сложные эфиры терефталевой кислоты. Исследования показали, что продукт хорошо растворим в воде, устойчив при хранении, перевозке и приготовлении рабочих растворов, его плотность находится в интервале 1,17-1,20 г/см<sup>3</sup>; средние значения его динамической и кинематической вязкости составляют, соответственно, 20,59 МПа·с и 17,87 мм<sup>2</sup>/с, средние значения температуры застывания и температуры кипения - 7,5 °С и 210,5 °С; средняя величина остатка после прокаливания - 0,207%; среднее значение йодного числа - 0,25 йода/100 г.

Оценку возможности использования продукта деструкции полиэтилентерефталата в качестве комплексного флотореагента осуществляли методом расчета квантово-химических параметров, который позволяет прогнозировать активность собирателей, устанавливать эффективность и механизм их взаимодействия с угольной поверхностью, проводить моделирование флотационных процессов [5-7]. Важнейшими квантово-химическими параметрами являются энергии верхней занятой ( $E_{ВЗМО}$ ) и нижней свободной ( $E_{НСМО}$ ) молекулярных орбиталей, значения абсолютной жесткости  $G$ , молекулярной электроотрицательности  $\chi$ , индексов электрофильности  $I_E$  и нуклеофильности  $I_N$ , проекции граничных орбиталей и молекулярного электростатического потенциала (МЭП) [3; 5].

Результаты расчетов квантово-химических параметров функциональных групп, моделирующих структуру ОМУ, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Квантово-химические параметры функциональных групп, моделирующих структуру ОМУ

Квантово-химические параметры	Функциональные группы				
	Гидроксильная	Хиноидная	Карбоксильная	Амино-группа	Алкокси-группа
Е <sub>ВЗМО</sub> , эВ	-9,18	-10,92	-10,13	-8,44	-8,74
Е <sub>НСМО</sub> , эВ	-0,29	-1,71	-0,53	0,45	0,54
max «+»	0,1963	0,3146	0,4315	0,1071	0,4112
max «-»	0,2279	0,2772	0,4036	0,1821	0,3881
G, эВ	8,89	9,21	9,60	8,89	9,28
χ, эВ	4,74	6,32	5,33	3,99	4,13
I <sub>Е</sub> , эВ	1,26	2,17	1,48	0,90	0,91

Анализ результатов квантово-химических расчетов показал, что практически все кислородсодержащие функциональные группы, имеющиеся на угольной поверхности, оттягивают на себя электронную плотность от атомов углерода, в результате чего на атомах углерода возникает положительный заряд (в интервале от +0,1071 до +0,4401), обуславливающий варьирование значения индекса электрофильности I<sub>Е</sub> в пределах от 0,90 до 2,17 эВ. Все представленные в табл. 1 функциональные группы характеризуются высокими значениями абсолютной жесткости G = 8,89 ÷ 9,60 эВ, что позволяет отнести сами функциональные группы к нуклеофильным, а располагающиеся вокруг них углеродные фрагменты - к электрофильным участкам угольной поверхности. Таким образом, именно углеродные фрагменты угольной поверхности, на которых сосредоточен максимальный положительный заряд, являются центрами адсорбции, они предоставляют для взаимодействия с молекулами реагентов свои нижние свободные молекулярные орбитали.

Сложные эфиры, входящие в состав продукта деструкции полиэтилентерефталата, характеризуются низкими значениями энергии ВЗМО и высокими значениями энергии НСМО, следовательно, они относятся к жестким нуклеофилам [4]. Диэтиленгликольтерефталат, имеющий энергию НСМО (Е<sub>НСМО</sub>=1,26 эВ) выше, чем у этиленгликольтерефталата (Е<sub>НСМО</sub>=1,20 эВ), обладает более жесткими свойствами, что согласуется с расчетами жесткости диэтиленгликольтерефталата (G=11,88 эВ) и этиленгликольтерефталата (G=11,74 эВ). Индекс нуклеофильности сложных эфиров терефталевой кислоты имеет высокое значение (1,08 ÷ 1,09 эВ). Максимальные отрицательные заряды на атомах кислорода карбонильной группы составляют 0,390 и 0,391. Проекции граничных орбиталей ВЗМО, НСМО и проекционные карты МЭП сложных эфиров терефталевой кислоты представлены на рис. 1-4. Согласно проекциям граничных

орбиталей и картам МЭП, активными нуклеофильными центрами молекулы асимметричного строения этиленгликольтерефталата (рис. 1) являются атомы кислорода карбоксильной, сложноэфирной и гидроксильной групп, которые для взаимодействия с электрофильными центрами ОМУ предоставляют верхние занятые молекулярные орбитали.

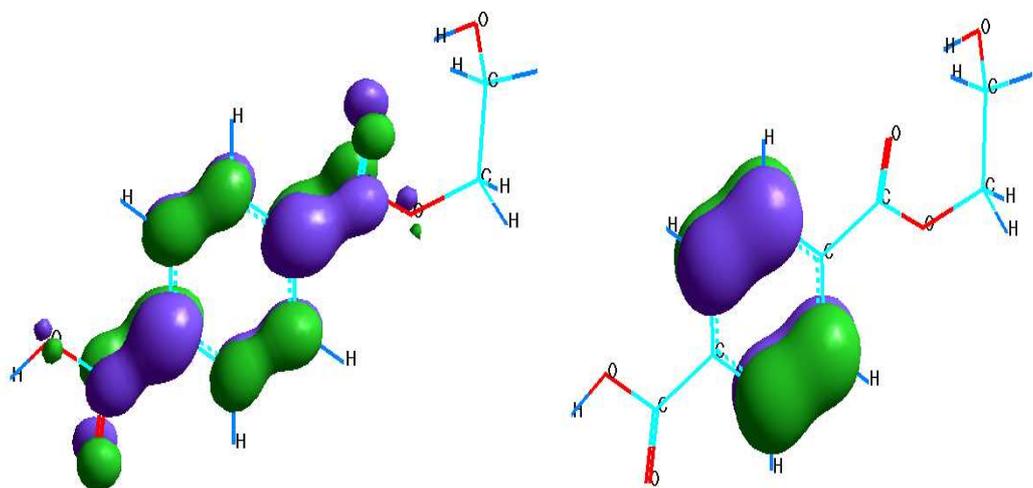


Рис. 1. Проекция граничных орбиталей ВЗМО и НСМО этиленгликольтерефталата (красным цветом показаны области отрицательного заряда)

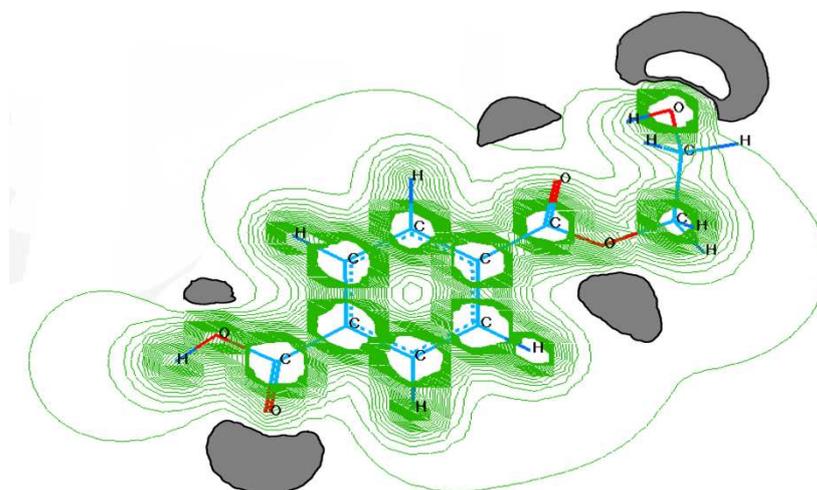


Рис. 2. Проекционная карта МЭП этиленгликольтерефталата (зеленым цветом обозначены области с положительным зарядом, черным – с отрицательным зарядом)

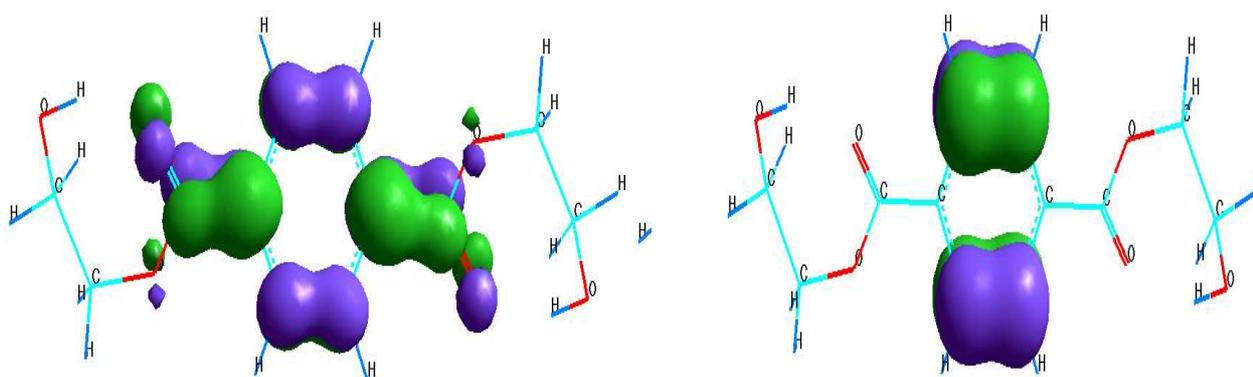


Рис. 3. Проекция граничных орбиталей ВЗМО и НСМО диэтиленгликольтерефталата

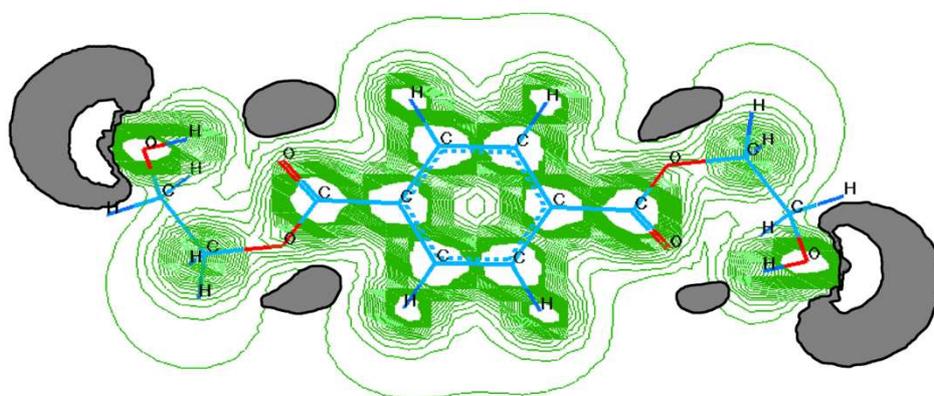


Рис. 4. Проекционная карта МЭП диэтиленгликольтерефталата

Молекула диэтиленгликольтерефталата имеет шесть ярко выраженных нуклеофильных центров на атомах кислорода сложноэфирных и гидроксильных групп, которые также для взаимодействия с электрофильными центрами ОМУ предоставляют свои ВЗМО.

Взаимодействие электрофильных участков угольной поверхности с нуклеофильными молекулами реагентов может осуществляться по орбитально-контролируемому или зарядо-контролируемому механизмам с образованием комплексов, прочность которых определяется степенью переноса заряда. Энергетическое различие между НСМО фрагментов угольной поверхности и ВЗМО соединений реагента настолько велико, что их взаимодействие по орбитально-контролируемому механизму невозможно. Таким образом, образование на угольной поверхности устойчивых комплексов «ОМУ - реагент» осуществляется в процессе кулоновского взаимодействия, в реакции проявляется зарядовый контроль.

Для экспериментального подтверждения эффективности взаимодействия комплексного реагента с ОМУ было проведено лабораторное тестирование на угольном шламе УОФ ОАО «Северсталь». При использовании комплексного реагента были получены более высокие показатели флотации по сравнению с традиционно применяемыми реагентами термогазойлем и КОБС. При расходе предлагаемого реагента в количестве 0,4 кг/т выход концентрата составил 76,6% при его зольности 6,9%, в то время как при расходе термогазойля 1,4 кг/т выход концентрата составил 72,1% при зольности концентрата 6,6%. Кроме того, реагент обладает достаточной пенообразующей способностью.

### **Выводы**

Установлена возможность использования продуктов химической деструкции полиэтилентерефталата в качестве комплексного реагента, сочетающего свойства собирателя и пенообразователя, для извлечения органической массы угля.

Доказано, что взаимодействие ОМУ – реагент протекает по зарядо-контролируемому механизму, активные центры адсорбции ОМУ для взаимодействия предоставляют нижние свободные молекулярные орбитали (НСМО), компоненты продукта деструкции полиэтилентерефталата – верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО).

При использовании комплексного реагента получены более высокие показатели флотации по сравнению с традиционно применяемыми реагентами термогазойлем и КОБС. При уменьшении расхода реагента в 3,5 раза выход концентрата увеличился на 4,5% при практически одинаковой зольности.

### **Список литературы**

1. Беданок А.Ю., Бештоев Б.З., Микитаев М.А. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга // PakkoGraff - деловой журнал упаковочной индустрии. - 2009. - URL: [mkgtu.ru/docs/KONF\\_SEM/bedanokov\\_beshtoev.pdf](http://mkgtu.ru/docs/KONF_SEM/bedanokov_beshtoev.pdf) (дата обращения: 25.01.2014).
2. Брукс Д., Джайлз Дж. Производство упаковки из ПЭТ. - СПб. : Профессия, 2006. - 368 с.
3. Влияние квантово-химических параметров органических соединений на их сорбционные свойства / И.А. Варламова, Х.Я. Гиревая, Н.Л. Калугина, Н.Л. Медяник : депонированная рукопись в ВИНТИ № 110-В2009 26.02.2009.
4. Гиревая Х.Я. Повышение эффективности флотации газовых углей на основе квантово-химического обоснования выбора реагентов : дис... канд. техн. наук. - Магнитогорск, 2006. - 167 с.

5. Изучение свойств органических молекул квантово-химическими методами / Н.Л. Медяник, Н.Л. Калугина, И.А. Варламова, Х.Я. Гиревая, Л.А. Бодьян : депонированная рукопись в ВИНТИ № 224-В2013 01.08.2013.
6. Медяник Н.Л. Квантово-химический метод подбора органических реагентов-комплексообразователей для селективного извлечения катионов цинка и меди (II) из растворов / Н.Л. Медяник, И.А. Варламова, Н.Л. Калугина // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития : сборник материалов Международной заочной научно-практической конференции. - Магнитогорск, 2012. - С. 3-12.
7. Медяник Н.Л. Квантово-химический подход к выбору реагента-собирателя для флотации углей низкой стадии метаморфизма / Н.Л. Медяник, И.А. Варламова, Х.Я. Гиревая // Кокс и химия. - 2006. - № 1. - С. 8-13.
8. Отходы PET в России: необходима утилизация // PLASTINFO.RU: Полимерная индустрия. Оргкомитет WasteECo-2012. - URL: <http://plastinfo.ru/information/articles/405/> (дата обращения: 25.01.2014).
9. Переработка отходов ПЭТ // GalPET official site, 2007. - URL: <http://www.galpet.com.ua/pererabotka-othodov-pet> (дата обращения: 25.01.2014).

**Рецензенты:**

Вураско А.В., д.т.н., профессор, директор Института химической переработки растительного сырья и промышленной экологии (ИХПРС и ПЭ) ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург.

Стеблянко В.Л., д.т.н., профессор, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г.Магнитогорск.