جامعة الموصل
كلية العلوم

"دراسة في عمليات إعادة تدوير لنفايات البوليمرات البلاستيكية الموجودة في المطامر الصحية"

هبة مشعل عواد الربيعي

أطروحة دكتوراه
علوم الكيمياء/ الصناعية/ بوليمر

باشـــراف
الاستاذ المساعد الدكتور

فوزي حبيب جبرائيل

١٤٣٩ هـ ٢٠١٨ م

الخلاصة

إعادة تدوير البوليمرات التجارية المستهلكة واحدة من اهم العلوم التي يجب ان تأخذ الرعاية و الاهتمام إذ يجب أن يتعاون الكيمائيون والمهندسون من اجل تطوير تقانات إعادة تدوير البوليمر . وفي الوقت نفسه يجب ان تكون إعادة تدوير البوليمرات جزءا من التربية الاجتماعية وعادات الشعوب . وإلا فإن تراكم نفايات البوليمر في مدافن القمامة سيصبح من المشاكل الكبيرة التي تواجه المجتمع وقد تمت إعادة تدوير البولي ايثلين تيرفثاليت (PET) وهو بوليمر بولي استر حراري الذي نجده في مدافن القمامة بكميات كبيرة ، أما في العمل الحالي تتم إعادة تدويره باستخدام التكسير الحراري مع استخدام تقنيات مختلفة .

يطبق التكسير الحراري المباشر أو التكسير الحراري في نترو بنزين والتكسير الحراري في الإثلين كلايكول وبيروكسيد البنزويل او AIBN كمذيبات وحفازات على التوالي ، وقد تم تطبيق كلا الطريقتين طريقة التكسير الحراري المباشر وطريقة التكسير الحراري غير المباشر بوجود المذيب والحفاز وهذا يؤدي إلى تفكك وتحلل كامل ل PET الى مونمراته المكونة له .

إن َطريقة إعادة تدوير مخلفات (PET) الثالثية (الكيميائية) هي عملية اخرى تتضمن الكثير من التقنيات مثل: التحلل المائي لمخلفات PET وحتى التحلل المائي يشمل العديد من الطرق المتنوعة مثل التحلل القلوي لنفايات PET مع حفاز أو بدونه فضلا عن التحلل الحامضي والتحلل المتعادل لمخلفات PET . وجميعها تكون نشطة لتحلل PET بالتحلل المائي (hydrolysis) الى مكوناته ، ولكن التحلل المائي أكثر فعالية وكفاءة وهناك تقنيات أخرى لإعادة تدوير مخلفات PET هي: التحلل باستخدام الميثانول (methanolysis) ، والتحلل باستخدام الكلايكول (glycolysis) ، التحلل باستخدام الامونيا (ammonolysis) وأخيرا التحلل بالامين (aminolysis) لمخلفات (PET) باستخدام هيدرات الهيدرازين ، 3-امينو-1- بروبانول أو ايثانول امين . إن تقنيات إعادة تدوير مخلفات (PET) الاخيرة التي تم ذكرها . وفقا لنتائج إعادة تدوير PET هي عمليات مفيدة وفعالة وموثوق بها ولكن تحلل مخلفات PET بالكلايكول (glycolysis) اكثر سهولة وتظهر نسبة وزنية جيدة لتحويل البوليمر . وأما البوليمر المستخدم الثاني الذي أعيد تدويره فهو بولي كلوريد الفينيل (PVC) إذ تم حساب نسبة إزالة الكلور DD% من PVC وفقا لطريقة مور (Moher) ، وتاثير تركيز المحلول القلوي الى جانب درجة الحرارة وزمن تحليل إزالة الكلور DD% في الطريقة الذي تم تحقيقه . بتأثيرات المذيبات العضوية المختلفة مثل THF ، DMSO 1،4- دايوكسان ،سايكلوهكسانون و 2- بيوتانون إذ أظهر DMSO ملائمة أكثر لإزالة الكلور من PVC .

واستخدمت دايولات متعدد أيضا على PVC وللغرض نفسه ، مثل (EG ، DEG ، TEG ، PEG ، BG و1,4-BD) وكل التحليلات تم تطبيقها مع تحقيقاتها مثل قياس $(\overline{Mv})$ للناتج ، FT-IR والتحليل الحراري والذي يتضمن TG ، DTG و DSC والتي أظهرت ان تحليل PVC في

المحلول القاعدي وبوجود الداؤلات سوف يحوله الى بولي فينيل الكحول (PVA) و (TEG) وقد أظهرا افضل النتائج بالمقارنة مع الداؤلات الأخرى .

والبولي اوليفينات المتمثلة ب LDPE ، HDPE و PP فضلا عن PS هي نفايات بوليمرات أخرى واسعة الانتشار وتحتاج إلى المعالجة وتم تطبيق الانحلال الحراري بدون حفاز وأظهرت تحاليل المعالجة الحرارية للنواتج ولاسيما FT-IR ، التحليل الحراري ، $(\overline{Mv})$ ونقاط التلين ان البولي اوليفين والبولي ستايرين قد تفككا وتحللا الى مونمراتها أو اوليكومراتها (oligomers) .

واستخدمت ايضا العديد من المذيبات العضوية لأذابة البولي اوليفينات ومخلفات PS عند درجات حرارية مناسبة ويتبعه إعادة ترسيب باستخدام مرسب مناسب . وقد اظهرت جميعها تفككا وتحللا خفيفا للسلاسل البوليمرية الطويلة خلال الاذابة وخسر البوليمر المعاد ترسيبه جزء من وزنه الجزيئي ، نقاط التلين والاستقرارية الحرارية .

أجريت الاكسدة الكيميائية لمخلفات البولي اوليفينات والبولي ستايرين باستخدام محلول الاكسدة الذي أظهر نواتج مؤكسدة صلبة وسائلة مع خاصية لونية جديدة وقد فقدت مرونتها . وقد اظهر تحلل وتفكك البولي اوليفينات والبولي ستايرين بوجود الحفاز وباستخدام بيتا –زايولايت تفكك تحفيزي الى مونمراتها . وفضلا عن ذلك ، تم اختيار مخلفات PS في وجود حفاز حامض لويس $AlCl_3$ في مذيب الكلوروبنزين و ايضا اظهرت تفكك كامل لبولي ستايرين تقريبا.

أستخدم اوكسيد الحديدوز Fe_2O_3 في التفكك الحفازي لبولي ستايرين بوجود مذيب البنزين وإعطاء نسبة تحويل بدرجة عالية إلى نواتج مونمراته . وأخيرا تم استخدام مذيبات الفينول و 2- نفثول في حالة التكسير الحراري بوجود الحفاز لمخلفات بوليمرات HDPE وPS . للمذيب دور مهم وملحوظ على مقاطع سلاسل البوليمر وتفاعلات السلسلة ، بجانب (particpatation) في تحويل البوليمر ، وقد أظهر مذيب الفينول كفاءة اكثر من 2- نفثول في تحويل البوليمر بالتكسير الحراري .

إن إعادة تدوير مخلفات النايلون 6 مهمة جدا لأن هذا البوليمر يستخدم على نطاق واسع في عمليات إعادة تدوير مخلفات نايلون 6 الكيميائية تتضمن عملية (aminolysis ، ammonolysis ، glycolysis ، alcoholysis و hydrolysis بواسطة محلول الحامض او القاعدة .

التقنيات المذكورة جميعها فعالة ، وديناميكية في تفكك مخلفات نايلون 6 الى الناتج المتحول الى كابرولاكتام او حامض امينوكابرويك . عمليات الإذابة والتكسير الحراري هي تقنيات فعالة أخرى لفك وازالة البلمرة من مخلفات نايلون 6 وتستخدم على نطاق واسع بسبب تقنياتها السهلة والنشطة .

University of Mosul
College of Science

"Study on Recycling Processes of Some Landfill Waste Polymers"

Hiba Mishaal Awad AL-Ruba'ai

Ph.D. Thesis
Industrial Chemistry/Polymer

Supervised By

Assist. Prof. Dr. Fawzi. H. Jabrail

2018 A.D. **1439 A.H.**

Summary

Recycling of consumed commercial polymers is considers as one of the more important sciences that must be take care of and chemists and engineers are also cooperate in order to develop the techniques of polymer's recycle. In the same time recycling of polymers must be a part of social education and of the peoples habits . Otherwise , the accumulation of polymer wastes in the landfills will become one of the biggest problems face the community. Polyethylene terphtalate (PET) , the thermoplastic polyester polymer of the highest quantity find in landfills , has been recycled in the following work using thermal cracking with different technique. Direct thermal cracking or thermal cracking in nitrobenzene and thermal cracking in ethylene glycol and benzoyl peroxide or AIBN as solvent and catalyst respectively , were applied and in both processes . Direct thermal cracking and thermal cracking in present of solvent and catalyst would lead to complete degradation of PET into its constituent monomers . Tertiary recycling of PET wastes is another process include a lot of techniques as hydrolysis of PET wastes and even hydrolysis include many method types , such as alkaline hydrolysis of PET wastes with and without catalyst . In addition , acid hydrolysis and neutral hydrolysis of PET wastes . All are active for hydrolysis of PET into its components, but neutral hydrolysis is more operative and efficient .Other techniques of PET wastes recycling are , methanolysis , glycolysis , ammonolysis and finally aminolysis of PET waste using either hydrazine hydrate , 3-amino-1-propanol or ethanolamine . All the last mention recycling techniques according to the PET recycling results are useful , effective and reliable process but glycolysis of PET wastes is more easer practically and shows good conversion weight percentages .

Second wide use polymer that was recycled is poly (vinyl chloride) (PVC) . The degree of dechlorination percentages DD% of PVC has been calculated according to the Moher method .The effect of alkaline solution concentration beside the temperature and time of dechlorination analysis method on DD% have been investigated . The effects of different organic solvents , like THF , DMSO , 1,4-dioxane , cylohexanone and 2-butanone was also studied . Where DMSO has shown more suitability for dechlorination of PVC . Many diols were also used on PVC for same purpose , like EG , DEG , TEG , PEG , BG and 1,4BD , and all the applied analysis and investigations , such as , the $(\overline{M}v)$ of product , FT-IR , thermal

analysis that include TG , DTG and DSC , have been shown PVC analysed in alkaline solution and in presence of diols will be converted into poly (vinyl alcohol) (PVA) , and TEG was shown better results in comparison with other diols.

Polyolefins represent by LDPE, HDPE and PP in addition to PS , are another widespread polymer wastes that must need to be treated . Pyrolysis without catalyst was applied . Analysis of their thermal treatment products , especially FT-IR , thermal analysis ,($\overline{M}v$) and softening points analysis , have shown that polyolefins and PS polymer were degraded into their monomers or oligomers . Many organic solvents are used for dissolution of polyolefins and PS wastes at their suitable temperatures and then followed with reprecipitation using suitable precipitator were also investigated . All the analysis have shown slight degradation of the long polymer chains during the dissolution and the reprecipitate polymer has lost part of its molecular weight , softening points , and thermal stability . Chemical oxidation of polyolefins and PS wastes was occurred using oxidation solution that shown new oxidized products having a new functional groups and the process would produce a new mixture contain a solid and liquid oxidize materials , with new properties color , and has been lost its elasticity . Catalytic degradation of polyolefins and PS wastes using b-zeolite has shown catalytical degradation into their monomer . Moreover , polystyrene waste was tested in Lewis acid catalyst $AlCl_3$ in chlorobenzene solvent also shown almostly compleate degradation of PS . Ferric oxide Fe_2O_3 also used in catalytic degradation of PS in benzene solvent and give high degree of conversion to its monomer product . Finally , phenol or 2-naphthol solvent were used in state of catalyst for thermal cracking of HDPE and PS waste polymers . The solvent has a significant role in polymer chains scissions and chain reactions , beside its particpatation in polymer conversion , and the solvent phenol has shown more efficiency than 2-naphthol in polymer thermal cracking conversion . Recycling of nylon 6 wastes is very important because the polymer is use widely . Chemical recycling processes of nylon 6 wastes include aminolysis , ammonolysis , glycolysis , alcoholysis and hydrolysis by acid or alkali solutions . All mentioned techniques are effective , dynamic and efficacious in the depolymerization of nylon 6 wastes into its converted product of caprolactam or aminocaproic acid . Solvolysis and thermal cracking process are another depolymerzation active techniques of nylon 6 wastes and are used widely due to their easer and active techniques.