

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Бабаян Виктории Эрнестовны

Научный руководитель

профессор, д. х.н. Р.И. Кузьмина

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор Р.И. Кузьмина

Саратов 2019

Введение

Бакалаврская работа Бабаян В. Э. посвящена термическому и термокаталитическому превращению твердых органических отходов.

Рост автомобильного парка во всех развитых странах ведет за собой накопление изношенных шин.

По литературным данным количество отработанных автомобильных шин в мировом масштабе постоянно растет и сейчас насчитывает около 2 миллионов тонн в Европе, около 2,8 миллионов тонн в США. В России ежегодно из эксплуатации выходит 1 миллион тонн автомобильных шин [1].

Переработка резины является серьезной экологической проблемой во всем мире. При эксплуатации автомобильных шин в атмосферу выделяются мелкие частицы в виде аэрозоля и летучие вещества, которые становятся источниками загрязнения окружающей среды и являются причиной заболеваний человека.

В процессе накопления шины биологически не разлагаются и служат идеальным местом обитания и размножения грызунов и насекомых, разносчиков различного рода инфекций.

На сегодняшний день проблема переработки отходов резинотехнической промышленности стоит довольно остро из-за отсутствия рентабельной схемы переработки резины и в частности шин, но, несмотря на это постоянно разрабатываются новые способы грамотной и экологически безопасной утилизации шин или модернизируются уже имеющиеся методы утилизации [2].

Наиболее перспективный метод переработки – пиролиз, предполагающий использование безопасного для природы энергетического оборудования и производства из отходов источников энергетического топлива. При этом показатели безопасного воздействия на окружающую среду остаются в пределах оптимальных значений [3].

Пиролиз – это процесс высокотемпературного разложения органического сырья без доступа кислорода. В ходе процесса сырье превращается в синтез-газ, являющийся источником легких углеводородов, таких как метан и этан, а

сконденсировавшаяся часть газа переходит в жидкое топливо. Твёрдый остаток, получаемый в результате пиролиза, при дополнительной обработке служит источником угля веществ.

Актуальность выпускной работы заключается в необходимости утилизации резинотехнических отходов и получении высокооктановых компонентов жидкого топлива из продуктового газа пиролиза этих отходов резинотехнической промышленности.

Целью бакалаврской квалификационной работы является исследование термического и термокаталитического процессов переработки твердых отходов резинотехнической промышленности.

Выпускная квалификационная работа Бабаян Виктории Эрнестовны «Термическое и термокаталитическое превращение твердых органических отходов» состоит из 42 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы проведен литературный обзор. Представлена классификация твердых отходов. Рассмотрена классификация методов утилизации твердых отходов на примере отходов резинотехнического производства. Приведены схемы установок пиролиза отработанных шин. По принятой в РФ классификации отходы подразделяются на отходы производства и отходы потребления [4].

Основными отходами производства являются:

- отходы добычи и обогащения полезных ископаемых; зола, шлаки, углесодержащие отходы;
- отходы, имеющие в своем составе пластмассу и полимеры;
- отходы, содержащие природные (текстильные) и синтетические волокна;
- отходы, содержащие резину, асбест;
- отходы стекла и строительных материалов;
- отходы переработки древесины, кожи;

- отходы сельскохозяйственного производства.

Основными отходами потребления являются: макулатура бой стекла, изношенные резино- и асбестосодержащие изделия, изношенные изделия из пластмассы и кожи, бывшие в употреблении изделия из древесины, жилищно-коммунальные отходы, в том числе и пищевые.

По объемам отходы классифицируются как крупнотоннажные и малотоннажные.

Основными источниками твердых отходов, помимо ТБО, являются: энергетика (зола и шлаки, образующиеся при сжигании твердого топлива); металлургия (коксовые остатки); добыча угля (отвалы); деревообрабатывающая промышленность (опилки, стружки); химическая промышленность (химические вещества).

Физико-химические свойства твердых отходов определяется их достаточно богатым составом, который варьируется от очень активных токсичных соединений (мышьяк, фтор, фосфор, ртуть) до инертных, таких как гипс, мел, глинозем.

Основным источником отходов резинотехнической промышленности является автомобильный транспорт. Вышедшие из эксплуатации покрышки являются источником загрязнения окружающей среды во многом из-за того, что они, в отличие от некоторых других отходов (отходы пищевой промышленности, древесные и растительные отходы), не подвергаются биологическому разложению под действием климатических факторов и деятельности микроорганизмов. Большая часть шин складывается на свалках и при длительном хранении выделяет в атмосферу токсичные соединения. Незначительная часть утилизируется несовершенными методами захоронения, что приводит к пожарам, в том числе и подземным.

Наряду с этим отработанные автомобильные шины содержат в себе ценное сырьё: каучук, текстильный или металлический корд, технический углерод [5].

Независимо от способа переработки отходов резинотехнической промышленности всегда стремятся получить продукты, востребованные на

рынке: регенерат, резиновая крошка, жидкие углеводородные смеси и пиролизный газ.

На сегодняшний день методы переработки отходов резин делятся на физические, физико-химические и химические. Наибольшее распространение получили физические методы, представленные механическим измельчением, и химические: пиролиз и сжигание [6, 7].

Для механического метода подходят шины любых размеров и разной степени изношенности. Результатом измельчения является резиновая крошка, определенного фракционного состава, отделенная от металлического корда и текстиля, востребованная в дорожном строительстве, в производстве асфальтобитумных смесей, тротуарной плитки и травмобезопасного покрытия для детских площадок. В зависимости от области применения резина классифицируется по размеру на три группы: колотая, молотая и крошка.

Недостатком механического способа переработки резины является относительная дороговизна оборудования и узкий спектр получаемой продукции.

Из физико-химических способов переработки отработанной резины наиболее актуальной является регенерация. В её основе лежит производство заменителя-регенерата, который в составе нового каучука, используется в резинотехнической промышленности. Этот метод позволяет экономить каучук. Кроме того, регенерат придает резиновой смеси устойчивость к атмосферному старению, окислению и увеличивает сопротивление к разрастанию трещин. Однако на производство регенерата расходуется только 20% от общего числа изношенных шин [8].

Одним из химических методов утилизации отходов резинотехнической промышленности, считающимся на сегодняшний день наиболее перспективным во многих странах, является сжигание с целью получение тепла и энергии. Данный способ помогает достичь значительного сокращения объемов отработанных шин. В Германии, Великобритании и Италии

использование автомобильных покрышек для получения энергии считают оптимальным [9].

Однако сжигание, из-за высокого содержания общей серы, является невыгодным способом решения проблемы утилизации машинных шин ни с экономической, ни с экологической точек зрения. В результате сжигания 1 тонны изношенных шин в атмосферу выделяется 270 кг сажи и 450 кг токсичных газов. Также в процессе сжигания происходит деструкция ценных компонентов, содержащихся в отработанных шинах [10].

Альтернативным сжиганию методом переработки резинотехнических отходов является пиролиз.

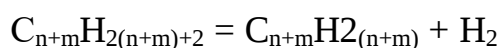
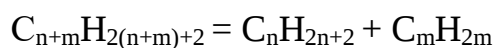
Пиролиз характеризуется отсутствием кислорода в системе, широким интервалом температуры проведения процесса (450-1000 °C), от которой зависит состав и выход продуктов процесса. Для проведения пиролиза среда может быть инертной, восстановительной, паровой или окислительной.

Продукты пиролиза представлены в трех агрегатных состояниях: жидкая смола, газ и твердый остаток. Газовый и жидкий продукты можно использовать в качестве топлива после дополнительной обработки, а твердый остаток, представленный частицами широкого фракционного состава интересен в качестве вторичного сырья в различных отраслях промышленности.

С химической точки зрения пиролиз относится к термическим процессам расщепления природных углеводородных газов, различных нефтяных фракций, применяющихся в промышленности для получения топлива, смазочных масел, кокса, сырья химической и нефтехимической промышленности и других продуктов.

Обычно пиролиз проводится при температуре 700-900 °C, повышение температуры до 1000-1500 °C характерно для высокотемпературного пиролиза.

Реакции пиролиза органического сырья являются эндотермическими и в основном заключаются в расщеплении C–C-связей и C–H-связей:



С ростом конверсии образующиеся алкены вступают во вторичные реакции: разложение, изомеризацию, полимеризацию, циклизацию и т.д.

В промышленности используют установки пиролиза в различном аппаратном оформлении.

Установка пиролиза резины в шнековом реакторе

Основой термической переработки отходов резинотехнической промышленности являются теоретические знания о физико-механических свойствах дисперсных систем и особенностей термообработки при средних температурах (450-550 °С) органических полимерных материалов в парогазовой атмосфере с последующей конденсацией образующихся продуктов. Протекает расщепление резины с образованием следующих продуктов: жидкие (35-50 мас. %) и газообразные (6-8 мас. %) углеводороды, металл (6-10 мас. %) и твердый углеродсодержащий остаток (35-58 мас. %). В качестве сырья для проведения исследования использовалась резина, измельченная до размеров 5х5х2х2 мм. В реакторе температура 500 °С, время пребывания сырья в реакторе 10-15 минут [11].

Установка пиролиза изношенных шин совместно с переработкой нефти

Изобретение предназначено для переработки отработанных автомобильных шин и других вторичных полимерсодержащих материалов методом низкотемпературного пиролиза в результате сжижения и давления в углеводородном растворителе, ректификации жидких продуктов переработки и отделения твердых веществ. Переработку отходов осуществляют путем их растворения в нагретой до 500 °С нефти, которая поступает из печи с установки ректификации нефти и постоянно проходит через отходы с подачей жидких продуктов переработки в ректификационную колонну для переработки нефти.

Подача нагретой нефти в реактор с исходными резиносодержащими отходами, под действием температуры и давления, обеспечивает постепенное растворение сырья с получением продуктов реакции.

С технической точки зрения установка позволяет снизить энергетические затраты, ускорить процесс переработки отходов, повысить качество

получаемых в процессе пиролиза продуктов, а также уменьшить отрицательное воздействие переработки резиносодержащих отходов на экологию окружающей среды [12].

Устройство реактора для переработки изношенных шин

Существующие устройства переработки отработанных и бракованных шин без предварительного их измельчения имеют ряд недостатков, заключающихся в ограниченных функциональных возможностях.

Данное изобретение является простым в конструкции и монтаже устройством для утилизации крупногабаритных шин диаметром более 2 м и массой 0,5 тонн без их предварительного измельчения.

Использование в качестве топлива синтез-газа, образующегося в процессе пиролиза, позволяет осуществлять переработку отработанных шин в любом месте [13].

Состав резиновых смесей, используемых в промышленности как исходное сырье для производства резинотехнических изделий, во многом зависит от необходимых потребителю свойств получаемых продуктов [14]. Для достижения необходимой глубины превращения резинового сырья в процессах термодеструкции следует тщательно подбирать газовую среду и температурный режим процесса [15].

Основными продуктами пиролиза резинотехнических отходов являются жидкость, газ и твердый остаток [16].

Жидкие и газообразные продукты пиролиза можно использовать как топливо, также они интересны с точки зрения применения их в качестве пленкообразующих растворителей, смягчителей для регенерации резин, пластификаторов. Тяжелая фракция пиролизата находит применение в асфальтном производстве как добавка к битуму. Легкие углеводороды используют как сырье органического синтеза [17].

Во второй главе представлена экспериментальная часть, заключающаяся в проведении пиролиза резиновой крошки при скорости нагрева 10 град/мин и 20 град/мин. Полученный газовый продукт подвергался каталитическому

превращению при постоянной температуре 500 °С на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 ($M = 100$ моль/моль), модифицированном цирконием (1,5 мас. % Zr). В результате каталитического превращения газа пиролиза получена жидкость, хроматографический анализ которой показал, что в её составе содержится большое количество ароматических углеводородов, но в то же время ограниченное содержание бензола. Жидкость обладает высоким октановым числом.

Жидкий продукт пиролиза представлен смолой темно-коричневого цвета с резким и неприятным запахом. Определено содержание общей серы в смоле пиролиза резинотехнических отходов, которое составило 0,5 %. Проведено фракционирование смолы пиролиза с целью определения содержания и количества каждой фракции.

Выводы

1. Исследован процесс пиролиза резиновой крошки в интервале температур 21-580 °С при скоростях нагрева сырья 10 град/мин и 20 град/мин. Установлено, что в зависимости от скорости нагрева меняется соотношение получаемых продуктов по агрегатному состоянию.

2. Установлено, что содержание общей серы в жидком продукте пиролиза резины составляет 0,5 % масс.

3. На установке атмосферной разгонки нефти осуществлено фракционирование смолы пиролиза резиновой крошки для определения содержания и количества каждой фракции. Показано, что октановое число фракции 88-95 °С жидкого продукта пиролиза составляет 84 пункта по исследовательскому методу.

4. Исследование каталитического превращения газа пиролиза, включающего углеводороды C_1-C_5 , при температуре 500 °С на катализаторе ZSM-5 ($M = 100$ моль/моль), модифицированном цирконием (1,5 мас. % Zr), показало, что катализат содержит большое количество ароматических углеводородов (69,59 %), в том числе бензола (9,95 %) и обладает высоким

октановым числом, составляющее 115 и 87 пунктов по исследовательскому и моторному методам соответственно.

5. Полученные результаты опубликованы в виде статей в различных сборниках научных трудов и прошли апробацию на конференциях Саратовского государственного университета и международных конференциях (Санкт- Петербург, Саратов).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Иванов, К. С. Воздействие автомобильных шин на окружающую среду от сырья до утилизации / К. С. Иванов, Т. Б. Сурикова // Материалы международной научно-технической конференции Ассоциации автомобильных инженеров. – Москва: МГТУ «МАМИ», 2010. – С. 63-68.
- 2 Клищенко, В. П. Методы комплексной утилизации отработанных изделий транспортных средств из резины и резиносодержащих отходов / В. П. Клищенко, А. П. Пославский, В. В. Сорокин // Прогрессивные технологии в транспортных системах. – 2011. – № 1. – С. 135-141.
- 3 Бочавер, К. З. Низкотемпературный термолиз в переработке резинотехнических отходов / К. З. Бочавер, В. Н. Клушин // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2013. – № 11. – С. 35-40.
- 4 Федяева, О. А. Промышленная экология: конспект лекций / О.А. Федяева. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. – 145 с.
- 5 Фролов, А. А. Анализ конкурентных преимуществ технологий переработки изношенных автомобильных шин / А. А. Фролов, С. А. Фролова // Региональная экономика: теория и практика. – 2010. – Т. 41, № 176. – С. 18-23.
- 6 Бурахта, В. А. Пиролиз автомобильных покрышек как способ получения моторных топлив / под ред. проф. Бурахта В. А. – Уральск: ЗКФ АО «НЦГНТЭ», 2017. – 120 с.
- 7 Гунич, С. В. Анализ процессов пиролиза отходов производства и потребления / С. В. Гунич, Е. В. Янчуковская // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – № 1. – С. 86-93.
- 8 Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник КузГТУ. – 2015. – № 2. – С. 96-100.
- 9 Вольфсон, С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // Вестник КГТУ. – 2011. – № 1. – С. 74 -79.

- 10 Стец, А. А. Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин / А. А. Стец, А. М. Чайкун // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 32-38.
- 11 Ложечник, А. В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе / А.В. Ложечник, В. В Савчин // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89, № 6. – С. 1504-1508.
- 12 Пат. 2480491 Российская Федерация. Способ переработки резиносодержащих и полимерных отходов / Е. Н. Науменко. Заявка № 2012113322/04 от 05.04.2012; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12.
- 13 Пат. 2367671 Российская Федерация. Реактор для переработки изношенных шин / А. Н. Ульянов, О. Н. Гусаров, В. П. Комаров. Заявка № 2008107614/15 от 29.02.2008; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26.
- 14 Коробейникова, О. А. Структура резин на основе изопренового каучука / О. А. Коробейникова, Т. Б. Минигалиев, В. П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2010. – № 16. С. 126-128.
- 15 Мингалиев, Т. Б. Влияние состава газовой среды на кинетические особенности термодеструкции вулканизатов на основе полибутадиена / Т. Б. Мингалиев, А. Р. Мухтаров, В. П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2013. – № 18. – С. 169-170.
- 16 Пат. 2480491 Российская Федерация. Способ переработки резиносодержащих и полимерных отходов / Е. Н. Науменко. Заявка № 2012113322/04 от 05.04.2012; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12.
- 17 Пат. 2367671 Российская Федерация. Реактор для переработки изношенных шин / А. Н. Ульянов, О. Н. Гусаров, В. П. Комаров. Заявка № 2008107614/15 от 29.02.2008; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26.