

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**ТЕРМОЛИЗ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ИЛА СТОЧНЫХ
ВОД**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Скопца Станислава Сергеевича

Научный руководитель

профессор, д. х.н.

Р.И. Кузьмина

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2021

Введение

Бакалаврская работа Скопца Станислава Сергеевича посвящена термолизу резинотехнических отходов и ила сточных вод.

На сегодняшний день острой экологической проблемой перед миром встает утилизация твердых бытовых отходов. Она заключается в увеличении негативного воздействия промышленных и бытовых объектов на окружающую среду. Что проявляется в виде несанкционированного сжигания, а также захламления жилых территорий и водоемов. В следствие чего в мире разрабатываются новые схемы утилизации, а также совершенствуются уже изобретенные.

Прогрессивный рост в мире автомобильного парка ведет к образованию значительных масс изношенных автомобильных шин. Все время растущие объемы резинотехнических отходов, вследствие своей устойчивости к воздействиям окружающей среды, значительно ее загрязняют. Наиболее простым способом утилизации представляется их сжигание, но данный метод сопровождается опасными выбросами, которые плачевно влияют на окружающую среду и человеческое здоровье вследствие их состава, в котором имеются токсины, приводящие в последствии к острым и хроническим заболеваниям [1].

Безопасная утилизация ила сточных вод из года в год также повышает свою актуальность. Только лишь в Российской Федерации каждый год производится около 2,6 миллиона тонн ОСВ. В мире практикуется утилизация путем внесения ила сточных вод в почву, что, во-первых, приводит к ее загрязнению, вследствие нахождения в составе тяжелых металлов и патогенных организмов, а во-вторых экономически не целесообразна из-за больших затрат на транспортировку [2].

Весьма актуальным и перспективным на сегодняшний день является метод пиролиза, предполагающий использование экологически безопасного оборудования, а также получение топлива из органических отходов [3].

Данный способ соответствует всем современным санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям, а также экономически целесообразен [4].

Пиролиз – это высокотемпературный процесс, проводимый без доступа кислорода, при котором происходит деструкция органического сырья. Продуктами процесса являются синтез-газ, конденсат и твердый остаток. Синтез-газ может быть использован в качестве источника легких углеводородов, конденсат – жидкого топлива, твердый остаток как источник углерода [5].

Актуальность данных исследований заключается в необходимости поиска и исследовании альтернативных, экологически чистых способов утилизации твердых бытовых и промышленных отходов.

Целью бакалаврской квалификационной работы является исследование термического процесса пиролиза для переработки резинотехнических отходов и ила сточных вод.

Выпускная квалификационная работа Скопца Станислава Сергеевича «Термолиз резинотехнических отходов и ила сточных вод» состоит из 44 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть.

Текст сопровождается 20 таблицами и 7 рисунками.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы проведен литературный обзор. Представлена классификация твердых отходов. Рассмотрены методы переработки резинотехнических отходов и ила сточных вод. Приведены схемы установок процесса пиролиза для утилизации органических отходов.

По принятой в РФ классификации отходы подразделяются на отходы производства и отходы потребления [6].

Основными отходами производства:

- 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:

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

В зависимости от объемов отходы классифицируют как крупнотоннажные и малотоннажные, а также по влиянию на окружающую среду разделяют на вредные и безвредные.

Твердые отходы могут быть как очень токсичными, так и инертными, что напрямую зависит от их состава, в котором могут присутствовать такие токсины как: мышьяк, фтор, фосфор, ртуть, так и инертные вещества: гипс, мел, глинозем

Главным источником резинотехнических отходов считаются изношенные автомобильные шины, в которых содержатся компоненты, которые в процессе эксплуатации не изменили своих свойств и не утратили ценности, а именно: каучук, металл и текстильный корд [7].

Резинотехнические отходы опасны для окружающей среды, так как не подвергаются воздействию микроорганизмов и климатических факторов, а при складировании со временем происходит отделение токсичных соединений в атмосферу и почву [8].

Методы переработки отходов делятся на 3 основных группы: химические физические, химико-физические. Наиболее активно в данный момент используются физические методы, такие как механическое измельчение и химические такие как пиролиз, сжигание [9,10].

При механическом измельчении могут использоваться покрышки любых размеров и степени изношенности. Продуктом метода является резиновая крошка, определенного фракционного состава, отделенная от металла и текстиля. Данная крошка используется в производстве различных дорожных покрытий, таких как тротуарная плитка, покрытие детских и спортивных площадок, асфальтобитумные смеси. Неэффективность метода заключается в относительной дороговизне оборудования и узком спектре получаемого продукта [11].

Актуальным физико-химическим методом переработки является регенерация. Суть метода заключается в получении регенерата, который в дальнейшем используется при производстве новых каучуков для резинотехнической промышленности. Регенерат позволяет экономить каучук, а также повышает устойчивость резины к атмосферному старению, окислению и разрастанию трещин [12].

Помимо складирования широко распространено сжигание автомобильных покрышек. Этот способ неблагоприятен как для экономики, так и для экологии. В составе шин содержится большое количество общей серы. Более того при горении формируются такие продукты как пирен, финантрен, антрацен, флуорантен, и др. Они в свою очередь относятся к первому и второму классу опасности, а также некоторые из них являются канцерогенами. Помимо всего перечисленного при сжигании 1 тонны покрышек в атмосферу выбрасывается 270 килограмм сажи, и 450 килограмм токсичных газов [13].

Перспективным способом переработки является сольволиз резиновых отходов при температуре 250-400 °С, что меньше температуры пиролиза, так как термодеструкция резины происходит в среде растворителя. В качестве

растворителем как правило используют циклические или ароматические углеводороды, а также изоалканы. Суспензия, полученная в процессе, применяется в производстве гидроизоляционного покрытия.

Также актуальным способом на сегодняшний день считается каталитическая гидроконверсия. Она осуществляется при гидрокрекинге гудрона совместно с резиной в присутствии катализаторов на основе кобальта, никеля, молибдена. Продуктом данного процесса являются дистиллятные жидкости с низким содержанием непредельных углеводородов и серы [14].

Еще одной альтернативой распространённым методам считают пиролиз. Метод заключается в термической деструкции резины при отсутствии доступа кислорода. Процесс осуществим при широком интервале температур от 450 °С до 1000 °С. В результате процесса получают широкий ассортимент продуктов в трех агрегатных состояниях, состав которых зависит от температуры. Газовые и жидкие продукты специально обрабатываются после чего становится возможным их использование в качестве топлива. Твердый остаток может быть использован в различных отраслях промышленности в качестве адсорбента, наполнителя, также применяется совместно с вторичным связующим полимером для производства брикетированного топлива, и др. [15-17].

Очистка сточных вод биологическим методом приводит к возникновению избытка активного ила. Это происходит за счет быстро увеличивающейся массы микроорганизмов, которая со временем становится больше массы поступающих загрязнений, что ведет к уменьшению доступного кислорода и, как следствие, негативно влияет на эффективность активного ила. Для решения данной проблемы необходимо постоянно выводить излишек с установки, и утилизировать.

Самым распространённым и дешевым способом утилизации является обезвоживание и, впоследствии, складирование на специализированных иловых картах. Несмотря на отсутствие необходимости дополнительного оборудования данный метод требует значительных территориальных затрат.

Помимо этого, в иле содержатся: вредные органические соединения, соединения тяжелых металлов, патогенные бактерии и вирусы. В результате чего при данном методе утилизации есть опасность загрязнения почв и грунтовых вод.

Сжигание применяется на иловых остатках которые в течение длительного времени обезвоживались на иловых картах. Данный метод плохо решает территориальную проблему, также загрязняет атмосферу продуктами горения.

Наиболее перспективные методы переработки заключаются в использовании ила сточных в качестве удобрений или топлива.

В первом случае технология предполагает биокомпостирование активного ила с растительными и пищевыми отходами, после обеззараживания и обезвоживания до 50%. Продуктом метода является компост который применяется в качестве органического удобрения.

Во втором же случае технология заключается в производстве топливных гранул, что выполнимо благодаря высокому содержанию органики в иле сточных вод. Сжигание сухих гранул экономически не выгодно, помимо этого остается не решенной проблема с вредными выбросами в атмосферу, поэтому целесообразно в дальнейшем применить процесс пиролиза. Основным продуктом данной технологии является углеводородный газ используемый в качестве топлива [18-20].

Пиролиз является процессом термодеструкции углеводородных газов и разных нефтяных фракций получивший применение для создания топлива, смазочных масел, кокса, а также различного сырья химической и нефтехимической промышленности.

Как правило пиролиз проводится при температуре 700-900 °С, при температуре от 1000 до 1500 °С процесс называют высокотемпературным пиролизом.

Реакции пиролиза органического сырья имеют эндотермический характер и в основном заключаются в разрыве С–С-связей и С–Н-связей:



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

Установка для пиролиза утилизируемых резинотехнических материалов

Изобретение [21] предназначено для утилизации резинотехнических отходов, например, изношенных автомобильных покрышек. Суть установки заключается в совмещении установки пиролиза и дисковой мельницы, которая в процессе пиролиза будет перетирать резину, заранее подготовленную на специальном оборудовании, а именно разрушенную до вида резиновой крошки с размером от 10 до 15мм. Что в свою очередь позволяет избавиться от образования корки при нагреве резиновой крошки, так как параллельно сырье подвергается перемалыванию.

Способ переработки органического сырья с получением синтетического высококалорийного газа

Изобретение [22] представляет собой установку высокотемпературного абляционного пиролиза. Данный способ подходит для переработки как моносоставных веществ так сложносоставных. Главная цель метода заключается в получении очищенного сингаза. Побочным продуктом является коксо-угольный остаток.

Установка настроена на максимальное получение сингаза и его очистку для дальнейшего использования. Данный продукт может применяться как топливо для генерации электроэнергии в газопоршневых установках или газовых турбинах, тепловой энергии в водогрейных или паровых котлах, а также как газомоторное топливо. За счет высокой очистки снижается количество вредных выбросов при использовании сингаза.

Твердый остаток также может быть использован в промышленности как добавка к коксу в металлургии, при производстве резины и строительных

материалов, также возможно применение в качестве твердого топлива после брикетирования.

Утилизация углеводородных отходов методом пиролиза является одним из наиболее актуальных для Российской Федерации, что подтверждается опытом других стран, где данный способ является одним из основных. Данный метод позволит значительно сократить выброс в окружающую среду канцерогенов и других загрязняющих веществ, в сравнении естественным распадом и сжиганием, а также получить ценные продукты. Также для экологически чистой утилизации данным способом подходит широкий спектр отходов, с минимальной подготовкой сырья [23, 24].

Уже более 10 лет разработку технических решений и применение метода пиролиза в утилизации отходов практикует компания IPES. Переработка данным методом позволяет получать ценное жидкое топливо. В качестве сырья компания использует: нефтешламы, пластмассу, резину, отработанные масла, и отходы бурения [25].

Во второй главе бакалаврской работы представлена экспериментальная часть, заключающаяся в проведении пиролиза резиновой крошки с различными скоростями нагрева 10 и 20 град/мин, пеллетированного ила при 10 град/мин и их смеси при 10 град/мин. Полученный газ был исследован методом хроматографического анализа, таким образом был составлен материальный баланс и получен состав газа [26].

Выводы

1) Исследован процесс пиролиза резины при различных скоростях нагрева, 10 и 20 град/мин. Установлено, что при проведении процесса пиролиза с разными скоростями нагрева резиновой крошки меняется соотношение выхода продуктов по агрегатному состоянию: при пиролизе со скоростью нагрева 10 град/мин выход продуктов составил - газ 8,1%, пиролизная жидкость 51,3%, твердый остаток 35,4%, при 20 град/мин - газ 7,6%, пиролизная жидкость 54,6%, твердый остаток 37%.

2) Исследован процесс пиролиза пеллетированного ила. Выход получаемых продуктов составил по агрегатному состоянию составил: 15,1% газ, пиролизная жидкость 22,6%, твердый остаток 61,1%. Установлено, что выход продуктов по агрегатному состоянию зависит от используемого сырья.

3) Пиролиз смесового сырья, содержащего 5% резины и 95% ила приводит к образованию 14,4% газа, 34,9% пиролизной жидкости и 45,2% твердого продукта. Показано, что выход газовых продуктов и твердого остатка ниже, чем при пиролизе ила, но выше чем при пиролизе резины, выход пиролизной жидкости выше, чем при пиролизе ила, но ниже чем при пиролизе резины.

4) В результате всех опытов получен легко воспламеняемый газ с высоким содержанием углеводородов C_1 , - C_5 , который может быть использован для создания температурного режима в печи пиролиза. Твердый остаток пиролиза имеет развитую поверхность и является адсорбентом для очистки газов и сточных вод.

5) Полученные результаты исследования нашли отражение в научной публикации в виде статьи в «Электронном научном журнале "ModernScience". – Москва. – 2021. – № 4. – С. 30-33.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Горячаева, А.А. Экспериментальные исследования резинотехнических отходов / А.А. Горячаева, Р.А. Дяркин // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – Пенза: ПензГТУ, 2013. – С. 177-180.
- 2 Хасимова, А.М. Оценка воздействия продукта пиролиза илов сточных вод на содержание подвижного калия в почве / А.М. Хасимова, А. Н. Грачев, В.А. Кулагина, С.А. Забелкин // Химия и инженерная экология – XVIII сборник трудов международной научной конференции. – Казань: КНИТУ-КАИ, 2018. – С. 394-396.
- 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 Филимонов, О.И. Особенности пэт-тары как вторичного антропогенного сырья и ценообразование в сфере ее переработки / О.И. Филимонов // СПбГЭУ, 2015. – 12 с.
- 5 Пузырев, Е.М. / Разработка технологии пиролиза и применение газогенераторов при утилизации отходов / Е.М. Пузырев, В.Г. Лурий, В.А. Голубев, А.В. Лаптов, М.Е. Пузырев // Ползуновский вестник / Барнаул: АлГТУ, 2010.– С. 87-92.
- 6 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.
- 7 Большакова, М. А. Обзор современных методов утилизации шин / М. А. Большакова, А. С. Домнина // Современные технологии: проблемы и перспективы: сборник статей всероссийской научно-практической конференции для аспирантов, студентов и молодых учёных, г. Севастополь, 20-23 мая 2019 г. – Севастополь: Изд-во СевГУ, 2019. – С. 157-160.
- 8 Смычагин, Е. О. Анализ, оценка количества и способы утилизации отработанных автомобильных покрышек / Е. О. Смычагин, Шутов Р. И. //

Электронный сетевой политематический журнал "Научные труды КУБГТУ".
– 2019. – № 3. – С. 960-966.

9 Бурахта, В. А. Пиролиз автомобильных покрышек как способ получения моторных топлив / под ред. проф. Бурахта В. А. – Уральск: ЗКФ АО «НЦГНТЭ», 2017. – 120 с.

10 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.

11 Моисеенков, Д. В. Сравнительный анализ методов утилизации отработанных автомобильных покрышек / Д. В. Моисеенков // Наука молодых - будущее России сборник научных статей 5-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых : в 4 т.. Курск, 2020. – ФГБОУВО «НИУ «МЭИ». – 2020. – С. 383-386

12 Долинская, Р. М. Рециклинг отходов резинотехнических изделий / Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 1. – С. 6-24.

13 Попов, В. С. Твёрдое топливо на основе тяжёлых бытовых отходов / В. С. Попов, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова // Химия и химическая технология: достижения и перспективы сборник материалов III всероссийской конференции. Кемерово, 16 - 17 ноября 2016 года. – Кемерово: КузГТУ, 2016. – 50 с.

14 Юсевич, А. И. Получение нефтехимического сырья из резиновых отходов методом термического сольволиза / А. И. Юсевич, Н. Н. Малевич, Т. Н. Генарова // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 4. – С. 556-574.

15 Назаров, В. И. Сравнительный анализ технологий утилизации резинотехнических изделий методом пиролиза / В. И. Назаров, Д. А. Макаренко, А. В. Грималек // Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки: материалы XIII молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – 2017, Изд-во: «CreateSpace», 2017. – С. 48-52.

- 16 Семенова, С. Ю. Проблемы утилизации полимерных отходов / С. Ю. Семенова // Научные записки. – ОрелГИЭТ, – 2015, Орел. – № 2. – С. 251-255.
- 17 Попов, В. С. Возможности получения брикетированного топлива отходов пиролиза автошин с использованием связующего – вторичного полимера / В. С. Попов, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова // Вестник КузГТУ. –2016. – № 1. – С. 172-177.
- 18 Зарипова, Ю. А. Анализ методов переработки активного избыточного ила / Ю. А. Зарипова, Р. Н. Апкин // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. Москва. – 2020, – Изд-во: Индивидуальный предприниматель Туголуков Александр Валерьевич. – 2020. – С. 152-155.
- 19 Буренков, С. В. Термическая утилизация иловых осадков сточных вод методом быстрого пиролиза в сеточном реакторе / С. В. Буренков, А. Н. Грачев, С. А. Забелкин // Вестник Казанского технологического университета. Казань. – КНИТУ-КАИ, – 2016. – Т. 19, № 19. – С. 40-43.
- 20 Ручкинова, О. И. Методы утилизации осадков городских очистных сооружений / О. И. Ручкинова, А.Н. Зверева // Современные технологии в строительстве. теория и практика. Пермь: ПНИПУ, 2020. – Т. 1. – С. 192-196.
- 21 Пат. 169883 Российская Федерация. Установка для пиролиза утилизируемых резинотехнических материалов / В. С. Малкин, В. А. Ивлиев, Р. С. Казеенков. Заявка № 2016150560 от 21.12.2016; опубл. 05.04.2017, Бюл. № 10.
- 22 Пат. 2688568 Российская Федерация. Способ переработки органического сырья с получением синтетического высококалорийного газа в установке высокотемпературного абляционного пиролиза / А. А. Скороходов, С. Е. Гречкин, В. В. Васильев. Заявка № 2019107313 от 14.03.2019: опубл. 21.05.2019, Бюл. № 15.
- 23 Аткарская, Е. А. Аналитический обзор современных методов переработки твердых отходов / Е. А. Аткарская // Инновации в природообустройстве и

защите в чрезвычайных ситуациях. Материалы IV международной научно-практической конференции. 2018. – Саратов: СГАУ, 2018. – С. 124-127.

24 Коленчуков, О. А. Способы интенсификации теплообмена при пиролизе углеводородных отходов / О. А. Коленчуков // Избранные вопросы науки XXI века сборник научных статей. Москва, 2019. – Изд-во: «Перо», Москва. – 2019. – С. 128-132.

25 Юдаков, А. Г. Пиролиз – зеленая технология / А. Г. Юдаков // Твердые бытовые отходы: научно-практический журнал. – 2017. – № 4. – С. 24-25.

26 Бабаян, В. Э. Утилизация органических отходов методом пиролиза / В. Э. Бабаян, С. С. Скопец, Р. И. Кузьмина // Электронный научный журнал "Modern Science". – Москва. – 2021. – № 4. – С. 30-33.