

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Особенности термического превращения твердых
промышленных и бытовых отходов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Бабаян Виктория Эрнестовна

Научный руководитель

профессор, д.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2021 год

Введение

Магистерская работа Бабаян В. Э. посвящена термическому превращению твердых промышленных и бытовых отходов.

Огромную роль в развитии человечества играет совершенствование промышленности. Поиск новых способов производства ресурсов, без которых, в настоящий момент, мы не можем представить свою жизнь, неизбежно ведет к образованию большого числа промышленных и бытовых отходов. И вместе с развитием новых технологий возникает вопрос утилизации образуемых отходов.

По литературным данным количество отходов в современном мире только увеличивается и в некоторых странах находится на критическом уровне. В связи с этим остро встает вопрос о выборе оптимального способа утилизации промышленных и бытовых отходов [1].

Недостатком современной промышленности в России является её ресурсоемкость, складывающаяся из малого процентного показателя использования вторичного сырья. В России отходы повторно используются не более чем на 25 %. При этом переработка промышленных отходов осуществляется на 35 %, в то время как энергетический потенциал твердых коммунальных отходов вторично используется только на 3-4 % [2].

К промышленным отходам, освещенным в данной работе, относятся иловые отложения сточных вод и резинотехнические отходы. Объектом изучения твердых бытовых отходов выбран пластик.

Проблема переработки твердых промышленных и бытовых отходов в настоящее время достигла серьезного уровня заинтересованности в связи с отсутствием оптимальной, с экономической и экологической точек зрения, схемы переработки отходов, но несмотря на это постоянно изучаются и разрабатываются новые методы безопасной утилизации отходов.

Наиболее популярное складирование и захоронение, которое, возможно, может показаться легким и надежным решением борьбы с отходами, на самом

деле экономически невыгодно и является первопричиной множества экологических проблем [3].

Иловый осадок сточных вод содержит в своем составе вирусы, патогенные бактерии, кишечные палочки и палочки Коха, вещества с неприятным запахом, токсичные органические соединения и соединения тяжелых металлов. Всё это при попадании в почву создает угрозу загрязнения флоры, поверхностных и грунтовых вод.

В результате складирования шины скапливаются и, в связи с тем, что они не подвергаются биологическому разложению, выступают идеальной зоной жизнедеятельности грызунов и насекомых, носителей различных инфекционных и вирусных заболеваний.

В случае с отходами из пластика сжигание и захоронение даже с экологической точки зрения не является эффективным решением борьбы с отходами. Пластик относится к материалам, который практически не подвержен биоразложению со временем, а при его сжигании образуются токсичные вещества, отрицательно влияющие не только на состояние окружающей среды, но и на здоровье человека.

Перспективным методом переработки твердых органических отходов на сегодняшний день является пиролиз. Для него характерно использование безопасного оборудования, обезвреживание патогенных бактерий, имеющихся в сырье, и производство энергетического топлива из отходов [4].

Актуальность выпускной работы состоит в утилизации твердых промышленных и бытовых отходов в виде составного сырья методом пиролиза.

Целью магистерской работы является обоснование особенностей термического превращения твердых промышленных и бытовых отходов.

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании, объектом которого являются твердые промышленные и бытовые отходы. Проведен экологически перспективный метод утилизации отходов пиролиза и представлена сравнительная характеристика полученных данных.

Рассмотрены пути применения продуктов пиролиза в различных сферах промышленности, особенно в топливной.

Практическая значимость процесса пиролиза заключается в экологически безопасном и экономически выгодном решении утилизации твердых отходов, по сравнению с другими популярными на сегодняшний день методами утилизации отходов.

Выпускная квалификационная работа Бабаян Виктории Эрнестовны «Особенности термического превращения твердых промышленных и бытовых отходов» состоит из 53 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть;

Глава 3 – Обсуждение полученных результатов.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы проведен литературный обзор. Представлена классификация твердых отходов. Рассмотрена классификация методов утилизации твердых промышленных и бытовых отходов на примере отходов резинотехнического производства, илового осадка сточных вод, отработанных изделий из пластика и лигнина. Приведены схемы установок пиролиза твердых бытовых и промышленных отходов. Для твердых отходов в нашей стране действует классификация, согласно которой все твердые отходы подразделяются на отходы производства и потребления [5].

В соответствии с ГОСТом твердые отходы подразделяются на классы [6]:

- 1 класс – чрезвычайно опасные отходы;
- 2 класс – высоко опасные отходы;
- 3 класс – умеренно опасные отходы;
- 4 класс – малоопасные отходы.

В зависимости от принадлежности к тому или иному классу опасности отходы подвергаются соответствующей утилизации и, при необходимости, обезвреживанию.

Рассмотрим подробнее источники образования *резиновых отходов, пластика и илового осадка*.

Основной источник *резиновых отходов* это автомобильный транспорт. Бывшие в употреблении автомобильные покрышки не подвергаются естественному биологическому разложению под действием природных факторов, в связи с чем, по сравнению с другими отходами (пищевая промышленность, деревообрабатывающая отрасль, отходы растительного происхождения), являются источником загрязнения природы [7-9].

Отходы изделий из резины в основном накапливаются на промышленных предприятиях, занимающихся выпуском не только автомобильных шин, но и резиновых изделий, резиновой обуви. Резиновые отходы, производимые предприятиями, можно классифицировать на:

- невулканизированные отходы;
- отходы резиновых смесей;
- вулканизированные резиновые отходы.

Отходы из *пластика* стоят на первом месте по скорости накопления в отрасли твердых коммунальных отходов. В настоящее время они являются наиболее важным и перспективным объектом вторичной переработки, ввиду того, что относительно просто подвергаются переработке без потери своих физико-химических свойств. Кроме того, пластики являются отходом, наносящим серьезный урон окружающей среде из-за плохого естественного разложения [10].

Классифицируя существующие методы рециклинга отходов резины и пластика, можно выделить несколько больших групп: физические, физико-химические и химические методы переработки. Из популярных на сегодняшний день способов переработки наиболее распространено механическое измельчение, а из химических методов спросом пользуются термолиз и сжигание [11,12].

Для воспроизведения механической переработки размер сырья и степень его изношенности могут быть любыми. Продуктами измельчения резинотехнических отходов является резиновая крошка без текстиля и металлической части, имеющая широкий спектр применения в различных областях в зависимости от ее фракционного состава [13, 14].

К недостаткам данного метода обработки резины можно отнести высокие затраты на аппаратное оформление и узкий спектр выпускаемой продукции.

Одним из преимуществ механического рециклинга пластика является сохранение его химических свойств и компонентного состава. Метод отличается своей дешевизной. Для современных конвейеров механической переработки пластика подойдет утилизированное сырье любого вида: пакеты, ПЭТ-упаковка, заводские упаковки.

Продуктами механического рециклинга пластмассы являются: гранулы ПВХ различных фракций, флекс, химическое волокно.

Флекс – это полимерные хлопья, впоследствии являющиеся сырьем для производства химволокна, пластмассовой тары и других продуктов из пластика.

При анализе существующих физико-химических методов переработки бывших в употреблении изделий из резины понятно, что регенерация является наиболее востребованной. Основой для данного процесса заложено производство конечного продукта заменителя-регенерата, используемый снова в резинотехнической промышленности в составе нового каучука. Благодаря этому методу можно значительно сократить затраты на потребление каучука. Ещё одним преимуществом регенерата является его способность придавать резиновой смеси устойчивость к воздействию внешней среды, окислению и повышать сопротивление к преждевременному разрушению структуры резины.

Несмотря на все плюсы переработки отработанной резины в регенерат, на его производство расходуется от общего объема имеющихся отходов резины только 20 % [15].

Сольволиз резиновой крошки в смеси изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов при 250 °С приводит к образованию суспензии, используемой при производстве гидроизоляционного материала, добавок в протекторные ленты.

К физико-химическим способам переработки, характерным для отходов из пластмассы, относятся гидролиз, гликолиз, метанолиз и пиролиз.

Гидролиз – это метод утилизации пластмассовых отходов, заключающийся в расщеплении полимеров кислотами под действием высоких температур. Этот метод переработки наиболее популярен в странах зарубежья. Существует несколько разновидностей гидролиза, наиболее эффективные из которых с применением катализаторов.

Рециклинг пластика с помощью гликолиза базируется на применении спиртов гликолей. Условием успешного протекания процесса является поддержание высокой температуры и правильно подобранный катализатор.

Метанолиз – это метод, заключающийся в глубокой полимеризации и деструкции пластмасс с применением этанола. Для проведения метанолиза требуется специальный реактор, поддерживающий постоянную температуру и давление 1,5 МПа.

Несмотря на широкий диапазон существующих химических методов переработки, наиболее популярным способом переработки отходов резинотехнической и пластмассовой промышленности и в России, и в странах зарубежья является сжигание. Основная цель сжигания – это получение тепловой энергии. Основным преимуществом сжигания считается быстрое сокращение объемов скапливающихся на полигонах отходов резины и пластика. В развитых странах, таких как Германия, Великобритания и Италия, данный метод является наиболее выгодным решением проблемы утилизации отходов и получения топлива [16].

Анализируя химический состав резины и высокое содержание общей серы, сжигание на самом деле является убыточным путем решения проблемы утилизации отходов резинотехнической промышленности как с экономической, так и с экологической точки зрения. В резине содержание общей серы около 2 %, что требует дополнительных затрат для очистки получаемого при сжигании топлива.

Процесс сжигания ускоряет парниковый эффект, а образующиеся в результате вещества, такие как фенантрен, флуоретан, антрацен, пирен, относятся к первому классу опасности. Канцерогены, патогенно опасные вещества, ускоряющие в организме человека развитие онкологических заболеваний, также являются результатом отрицательного влияния сжигания на состояние окружающей среды и здоровье человека.

Опрерируя цифрами, можно отметить тот факт, что сжигание 1 тонны отработанных покрышек способствует выделению в окружающую среду 270 кг сажи и 450 кг токсичных газов. Также из-за высокой температуры горения происходит деструкция полезных веществ, содержащихся в твердых отходах [17].

Оптимальным методом переработки отходов пластика и резины, который может выступить альтернативным сжиганию способом переработки отходов, является пиролиз. Данный процесс имеет ряд достоинств:

- не требует предварительной подготовки сырья, такой как механическое измельчение или отделение металлической и текстильной составляющих, в случае пиролиза покрышек;
- минимальная концентрация выделяемых в атмосферу вредных газов, токсичных веществ и канцерогенов;
- большое разнообразие получаемой продуктовой базы.

Термолиз – это высокотемпературный процесс, протекающий в широком интервале температур от 450 до 1000 °С при отсутствии кислорода в системе. Температурный режим подбирается в зависимости от необходимого соотношения конечных продуктов.

В процессе пиролиза всегда образуются продукты в трех агрегатных состояниях: жидкая смола пиролиза, газ и твердый остаток – кокс. Газовый и жидкий продукты нашли широкое применение в топливной промышленности. Многие печи для проведения процесса пиролиза сконструированы таким образом, что образуемый в процессе газовый продукт не удаляется с установки, а служит для нее топливом. Кокс нашел широкое применение в строительстве, в текстильной промышленности в качестве красящего вещества и в других областях промышленности в зависимости от своего химического состава.

Начальный состав смеси резинотехнических отходов, которые в промышленности используются в качестве сырья для вторичной переработки, подбирается в зависимости от предпочтений в конечном продуктивном составе [18]. Степень конверсии исходного сырья в конечные продукты можно регулировать посредством подбора среды и температурного режима [19].

Независимо от состава сырья пиролиза, его продуктами являются твердый органический остаток, газовый продукт и жидкая смола [20].

Для уменьшения затрат в промышленных условиях проведения пиролиза схема установки позволяет осуществлять возврат горючего газа пиролиза в реакционную зону для поддержания температурного режима.

Жидкий продукт пиролиза твердых отходов может перерабатываться и использоваться в качестве топлива на котельных. Кроме того, что жидкий и газовый продукты процесса пиролиза интересны с точки зрения использования их в качестве тепловой энергии, они пользуются интересом как образователи пленок растворителей, смягчителей для регенерации резин и пластификаторов. При разгонке жидкой смолы пиролиза получают несколько фракций, тяжелая из которых активно используется в строительстве в качестве добавки к битуму при производстве асфальтного покрытия.

Пиролизный газ отходов пластика, резины и илового остатка является потенциальным сырьем для производства ароматических масел. Легкие

фракции пиролизного газа являются потенциальным сырьем для органического синтеза [21].

Данные по проведению пиролиза автомобильных шин в электромагнитном поле микроволнового диапазона на опытной СВЧ установке доказывают ценность продуктов пиролиза [22]. Предлагаются установки совместного пиролиза автошин с углем с целью получения жидкого топлива [23].

В настоящее время из продуктов пиролитического превращения наиболее интересен твердый остаток, представленный техническим углеродом [24, 25]. В научных работах предлагается использовать твердый остаток после специальных методов очистки для производства брикетированного топлива [26]. Напрямую низкокачественный углерод не используется ни как сорбент, ни как топливо из-за высокой зольности и вероятной токсичности, что является действием содержащихся в резине присадок. Для твердого остатка пиролиза ила или пластика возможен вариант использования его при изготовлении газобетонных блоков, в качестве добавок к грунту. Твердый остаток пиролиза бытовых и промышленных отходов активно применяют совместно со вторичным связующим полимером для получения брикетированного топлива [27].

Во второй главе представлена экспериментальная часть, описаны методики проведения пиролиза и анализа продуктов процесса. Дана характеристика объектам исследования.

В процессе экспериментальной части было проведено:

- пиролиз твердых отходов разного происхождения и их смесей;
- хроматографическое исследование полученного пиролизного газа;
- измерение площади поверхности твердого остатка пиролиза лигнина методом БЭТ;
- распределение пор твердого остатка пиролиза лигнина по размеру.

Объектами исследования являлись: иловый осадок сточных вод, резиновая крошка, пластик и лигнин.

Иловый осадок очистных сооружений сточных вод канализаций города Чебоксары был заранее высушен в заводских условиях и сформован в pellets цилиндрической формы размером 5x30 мм.

Образец *пластика* был представлен изделиями ПЭТ низкой плотности, заранее измельченными до размера 20x5 мм.

Отходы *резинотехнической промышленности* в промышленных условиях были заранее освобождены от металлического корда, текстильной части и измельчены в резиновую крошку размером 0,5 см².

Лигнин предварительно высушен в лабораторных условиях.

В третьей главе магистерской работы представлены результаты полученных исследований. Рассчитаны хроматограммы пиролизного газа ила, лигнина, резиновой крошки и смесей из илового остатка с пластиком и илового остатка с резиновой крошкой в соотношении 95 граммов и 5 граммов в обоих случаях. Приведены результаты по расчету площади поверхности твердого остатка пиролиза лигнина и распределение пор по размеру.

Выводы

1) Исследован процесс пиролиза резиновой крошки, илового осадка сточных вод и их смесей, а также лигнина при скорости нагрева реактора 10 град/мин.

2) Наибольший выход жидкого продукта характерен для пиролиза резиновой крошки, а наибольший выход газового продукта наблюдается при пиролизе лигнина.

3) Химический состав лигнина представлен, в основном, оксидом и диоксидом углерода и метаном, углеводородная составляющая газа фракции C₃-C₄ почти отсутствует. Газ негорючий.

4) Определена площадь поверхности твердого остатка лигнина методом БЭТ, которая составила 180 м²/г, что является интересным с точки зрения использования его в качестве адсорбента. Процентное содержание пор размером 20 Е и ниже составляют 23,8 % от всего объема пор, а поры размером

20-26 Е составляют 17,6 %, 9 % от всего объема пор приходится на размер пор 26-31 Е.

5) Добавление к иловому осадку 5 граммов пластика или резины способствуют уменьшению интенсивности газообразования в обоих случаях одинаково. При добавлении к иловому осадку резины соотношение между образуемым жидким и твердым остатком составляет 34,9:45,2 по массе. При добавлении к иловому осадку 5 граммов пластика преобладает образование твердого остатка: 29 г смолы и 53,5 г твердого остатка.

6) Полученные результаты опубликованы в виде статей в сборнике научных трудов, имеющих индекс цитирования РИНЦ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Сагдеева, Г.С. Переработка отходов производства и потребления с использованием ресурсного потенциала / Г.С. Сагдеева, Г.Р. Патракова // Вестник Казанского государственного университета. – 2014. – № 6 – С. 194-198.
- 2 Экологические проблемы мегаполисов и промышленных агломераций: учебное пособие / М.А.Пашкевич [и др]. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2010. – 202 с.
- 3 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 технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 22. – С. 40-43.
- 4 Бочавер, К. З. Низкотемпературный термолиз в переработке резинотехнических отходов / К. З. Бочавер, В. Н. Клушин // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2013. – № 11. – С. 35-40.
- 5 Федяева, О. А. Промышленная экология: конспект лекций / О.А. Федяева. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. – 145 с.
- 6 Рузанова, М.А. Основные способы утилизации и обезвреживания твердых бытовых отходов / М.А. Рузанова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 10. – С. 219-221.
- 7 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.
- 8 Плотников, Р. С. Экологические проблемы переработки покрышек и устройства для их рециклинга // Экология и промышленность России. – 2009. – № 6. – С. 12-13.
- 9 Задавина, Е. С. Переработка отработанных резинотехнических изделий в товарную продукцию / Е. С. Задавина, В. С. Попов, А. С. Кононова // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых

ученых, аспирантов, студентов, г. Юрга, 23-25 ноября 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 39-42.

10 Абрамов, В.В. Основные источники образования пластмассовых отходов и организационно-технические аспекты их вторичного использования в России / В.В. Абрамов // Пластические массы / НО «Союз переработчиков пластмасс». – Москва, 2019. – С. 66-69.

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

12 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.

13 Sofi A. Effect of waste type rubber on mechanical and durability properties of concrete – A review // J. Ain Shams Engineering. 2018. V. 9. P. 2691-2700.

14 Shubram B., Anil K. M., Purnima B. Evaluation of modified bituminous concrete mix developed using rubber and plastic waste materials // International Journal of Sustainable Built Environment. 2017. V. 6. P. 442-448.

15 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.

16 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.

17 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.

18 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.

- 19 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.
- 20 Кузьмина, Р. И. Переработка резиновых отходов методом высокотемпературного пиролиза / Р. И. Кузьмина, С. Б. Ромаденкина, А. А. Михель, С. В. Игнатъев // Химия твердого топлива. – 2016. – № 4. – С. 56-60.
- 21 Яцун, А. В. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин под воздействием СВЧ / А. В. Яцун, Н. П. Коновалов, И. С. Ефименко // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 60.
- 22 Макитра, Р. Г. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо / Р. Г. Макитра, Г. Г. Мидяна, Д. В. Брык, М. В. Семенюк // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 43.
- 23 Тарасова, Т. Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т. Ф. Тарасова, Д. И. Чапалда // Вестник ОГУ. – 2006. – № 2. – С. 130-135.
- 24 Шиканова, К. А. Технология переработки твердого углеродсодержащего остатка, являющегося отходом пиролиза автошин / К. А. Шиканова // Вестник РУДН. – 2015. – № 4. – С. 80-83.
- 25 Попов, В. С. Анализ возможности получения брикетированного топлива из отходов пиролиза автошин с использованием связующего – вторичного полимера / В. С. Попов, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова // Вестник КузГТУ. – 2016. – № 1. – С. 172-177.
- 26 Папин, А. В. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич, А. В. Неведров // Вестник КузГТУ. – 2015. – № 2. – С. 107-113.
- 27 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.