

УДК 66.067.8**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ****INVESTIGATION OF METHODS OF PURIFICATION OF LIQUID
PYROLYSIS PRODUCTS OF POLYMER WASTE**

Д. А. Саенко, А.В. Назаров, к.т.н., доцент

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет нефти и
газа (национальный исследовательский университет) имени И.М.

Губкина», г. Москва

Аннотация. Россия – одно из ведущих государств мира, но, к большому сожалению, в ней довольно слабо развита система по ликвидации мусора: большая часть его захоронена на свалках, многие из которых нелегальны, или же подлежит сжиганию. Это наносит вред экологии и влечет за собой потерю ценных ресурсов. Но, к сожалению, в России недостаточно предприятий, в которых выстроена прямая цепочка получения продукции в рамках пиролизических заводов, использующих отработанное сырье. Очистка продуктов пиролиза – одна из важнейших задач на пути создания производственных мощностей по утилизации полимерных отходов, разработка методов их облагораживания позволит повысить качество.

Ключевые слова: пиролиз, утилизация отходов, твердые бытовые отходы, полимерные отходы, автомобильные шины.

Abstract. Russia is one of the leading countries in the world, but, unfortunately, it has a rather poorly developed garbage disposal system: most of it is buried in landfills, many of which are illegal, or subject to incineration. This harms the environment and entails the loss of valuable resources. Unfortunately, there are not enough enterprises in Russia that have a direct production chain within pyrolytic plants using spent raw materials. Purification of pyrolysis products is one of the most important tasks on the way to creating production facilities for the disposal of polymer waste, the development of methods for their refinement will improve the quality.

Keywords: pyrolysis, waste disposal, solid household waste, polymer waste, car tires.

В настоящее время происходит развитие технологии облагораживания нефтепродуктов на основе применения электромагнитного и ионизирующего излучений, а также кавитационных явлений. К таким методам относится электроимпульсная очистка.

В результате физического процесса (ударной волны) образуется большое количество кавитационных пузырьков. В условиях высокой температуры и высокого давления, создаваемых схлопыванием кавитационных пузырьков, длинноцепочечные высокомолекулярные вещества преобразуется в короткоцепочечные более мелкие молекулярные вещества, происходит осветление продукта.

Эта технология обладает преимуществами удобной эксплуатации, низкого энергопотребления и простого промышленного применения, что способствует крупномасштабному применению в реальном производстве.

Воду вместе с сырьем подают в разрядную камеру реактора, после чего в нее подают высоковольтный разряд. В результате физического процесса (ударной волны) образуется большое количество кавитационных пузырьков, длинноцепочечные высокомолекулярные вещества преобразуются в короткоцепочечные более мелкие молекулярные вещества, происходит осветление продукта, а также диспергирование воды до субмикронного уровня.

Далее в водно-сырьевой смеси под действием электронного удара, УФ-излучения с диапазоном спектра 16 – 270 нм и высокой температуры происходит расщепление молекул воды на $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}\cdot$ радикалы. Чтобы разорвать $\text{HO}-\text{H}$ связь, необходимо 465 кДж/моль, что чуть больше, чем нужно для разрыва связи $\text{H}-\text{H}$ (435 кДж/моль).

$\text{OH}\cdot$ радикал преимущественно окисляет атом серы, причем образуется молекула сульфона, после чего отщепляется диоксид серы. Атомарный водород ($\text{H}\cdot$) участвует в очистке, замыкая углеводородные остатки сульфоновых молекул. Высоковольтный разряд идет по пути, где наблюдаются наименьшее сопротивление и диэлектрическая проницаемость среды. Отсюда следует, что в неоднородной углеводородной среде, разряд первоочередно будет стремиться проникнуть через микрокапли воды, это обуславливает преимущественное протекание превращений, приведенных выше.

Экстремально высокие давления в области с искровым каналом способствуют распаду серосодержащих соединений по связи $\text{C}-\text{S}$, так как энергия разрыва этой связи (138 кДж/моль) меньше, нежели энергия связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Помимо этого, высокое давление благоприятствует увеличению интенсивности процессов гидроочистки – помимо сероочистки происходит насыщение непредельных связей в олефинах и аренах, еще [1].

Перед использованием электроимпульсной очисткой имеет место фильтрация на металлических сетчатых фильтрах / системах из них с целью избавления от неконвертированных в процессе пиролиза полимеров. Регенерация сеток возможна обработкой растворителями.

После блока предварительной подготовки на фильтрах и кавитаторах представляется возможным перегонка смолы пиролиза на фракции. Из светлых фракции, к примеру, можно получить ароматические растворители, а остаток использовать как связующий компонент для лаковых покрытий.

В рамках исследования были предложены технологическая схема и оборудование для комплексного облагораживания термолизной жидкости с получением целевых фракций (н. к. – 180 °С, 180 - 350 °С, 350 °С+), газов

и побочных продуктов – сернистых и смолистых соединений. Исследование проводилось на установке низкотемпературного пиролиза. Полученные жидкие продукты были разделены ректификацией на фракции, для них были определены такие показатели качества как содержание воды, серы и плотность при 20 °С. Затем фракции были подвергнуты кавитационной и каталитической обработке на опытной установке, для были определены те же показатели. Для отдельных фракций до и после очистки был исследован индивидуальный компонентный состав хроматографическим методом. В качестве сырья для процесса пиролиза выступали твердые коммунальные отходы, автомобильные шины.

Получаемые в установке газы пригодны для использования их в качестве топливных после проведения их очистки от нежелательных примесей. Целевой выход углеводородных газов составил около 10 %_{масс.} от общего выхода газов с установки.

Интересным эффектом стало уменьшение количества бензола в бензиновой фракции (на 14,2 %), которое не изменилось после облагораживания, при сильном увеличении доли толуола, этилбензола и п-ксилола на 24,1, 15 и 37,6 % соответственно. Данное изменение говорит об отрыве длинных углеводородных цепочек от высокомолекулярных бензольных соединений с образованием из них отдельных соединений алканов и алкенов, а также об их частичном присоединении к бензолу.

Во фракции 180 – 350 °С после облагораживания количество алканов, циклоалканов и бензолов увеличилось на 52,6 %, 55,1 % и 39,4 % соответственно за счет практически полного разложения высокомолекулярных соединений, как и во фракции н. к. – 180 °С.

Для улучшения качества получаемых газов целесообразно загружать сырье без доступа воздуха. В продолжении исследования планируется проведение пиролиза с подачей водяного пара для предотвращения образования коксовых отложений.

Изучение состава пиролизной жидкости, полученной пиролизом недостаточно сортированных ТКО показало значительную кислотность и содержание воды (в отходах находилась целлюлоза и адсорбированная в ней влага). Такой продукт потребует обезвоживания и нейтрализации и отделения кислых соединений (кислоты, фенолы) и последующего разделения на фракции и очистки. Перспективный вариант здесь - более тщательная сортировка состава сырья. При пиролизе шин, напротив, требуется ввод небольшого количества воды для снижения коксовых отложений в реакторе, что позволит снизить также температуру пиролиза и количество выделяющихся олефинов. Отдельная задача здесь - выделение и отмывка (легкими углеводородными фракциями) частиц технического углерода из пиролизной жидкости.

Получаемые в процессе фракции можно применять как компоненты сырья для получения индивидуальной ароматики, котельных и судовых

топлив, а также для изготовления различных товаров лакокрасочной промышленности.

Список литературы

1. Киташов Ю. Н., Зоря Е. И., Назаров А. В., Мамаду Д. Эффективность доступных альтернативных методов очистки товарных нефтепродуктов от соединений серы. Технологии нефти и газа (Научно-технологический журнал), 2022, т. 142, № 5, с. 3 – 7.