

УДК 665.7.033.8

ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ЖИДКОМ СВИНЦЕ

© 2021 г. М. М. Кошелев^а, В. В. Ульянов^{а, *}, С. Е. Харчук^{а, **}

^аАкционерное общество “Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”, Обнинск, Россия

*e-mail: vulyanov@ippe.ru

**e-mail: skharchuk@ippe.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принята к публикации 19.01.2021 г.

Изучены закономерности пиролиза твердых органических отходов при их нагреве расплавом свинца. В качестве отходов исследованы отработавшие автомобильные шины, лигнин, древесные опилки и дробленый пластик. Выявлена оптимальная температура пиролиза, при которой достигается минимальное время пиролиза при максимальном выходе пиролизной жидкости для всего исследованного сырья. Показано, что характер зависимости длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса принципиально не отличается от зависимости длительности пиролиза в газе и вакууме, однако пиролиз в объеме свинца протекает за значительно меньшее время. Также показано, что количественно наибольший выход пиролизной жидкости получается из отработавших автомобильных шин, а меньше всего пиролизной жидкости получается при термической деструкции лигнина и древесных опилок. В целом показано, что в диапазоне от 400 до 500°C влияние температуры на изменение фракционного состава углеводородсодержащих жидкостей незначительно. Гораздо большее влияние имеет состав исходного сырья.

Ключевые слова: твердые органические отходы, расплав свинца, пиролиз, фракционный состав, пиролизная жидкость, экспериментальные исследования продуктов пиролиза

DOI: 10.31857/S004035712103009X

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы переработки отходов антропогенного происхождения с каждым годом приобретают все большую актуальность. В мире непрерывно образуется колоссальное количество промышленного и бытового мусора. Так, по разным оценкам в одной только России ежегодно скапливается до 1 млн тонн отработавших автомобильных шин [1], до 200 тыс. тонн лигнина [2], до 4 млн тонн пластмасс и полиэтилена [3].

Как видно, существенную часть отходов составляют твердые органические вещества, для переработки которых наиболее экологичным и эффективным признается метод пиролиза, т.е. термическая деструкция сырья без доступа кислорода. Исследования, проводимые в ГНЦ РФ – ФЭИ [4–8], убедительно продемонстрировали преимущества организации пиролиза одного из видов твердых органических отходов – отработавших автомобильных шин при их непосредственном смешении со свинцовым расплавом, применение которого освоено в ядерной энергетике для охла-

ждения реакторов на быстрых нейтронах. Удачное сочетание его физических, химических и термодинамических свойств позволяет проводить пиролиз жидких, газообразных, а также и твердых органических полимеров. Также было выявлено, что, в принципе, при непосредственном смешении со свинцовым расплавом может быть реализован пиролиз практически любых органических отходов [9], в том числе утилизация отработанных ионообменных смол. Также прямые технологии могут быть использованы в производстве водорода, опреснении воды и др.

Термодинамический расчет показал, что в условиях пиролиза трудно ожидать окисления свинца водяным паром с образованием твердой фазы. Проведенный анализ показывает, что примеси железа, цинка, меди, кадмия и мышьяка в области температур 400–800°C не образуют соединений со свинцом. Таким образом, выявлено отсутствие ограничений для использования свинца в качестве жидкометаллического теплоносителя при пиро-

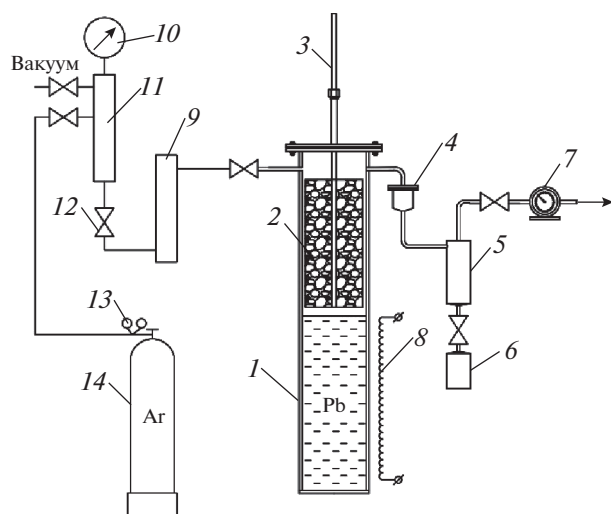


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в расплаве свинца: 1 – реакционная емкость; 2 – кассета с перерабатываемым сырьем; 3 – устройство вертикального перемещения кассеты с встроенным термоэлектрическим преобразователем; 4 – кассета с перерабатываемым сырьем; 5 – конденсатор; 6 – конденсаторприемник; 7 – газовые часы; 8 – электрообогрев; 9 – сепаратор; 10 – манометр; 11 – газовый коллектор; 12 – вентили; 13 – газовый редуктор; 14 – баллон с газом.

лизе органических отходов с точки зрения термодинамики [5].

В результате процесса пиролиза будут образовываться три группы продуктов: газообразные, твердые и жидкие. Состав газообразных продуктов пиролиза таков, что эти продукты целесообразно направлять на обеспечение собственных нужд пиролизных аппаратов. Направления использования твердых органических продуктов пиролиза требуют отдельного детального исследования, так как они крайне разнообразны: сырье для сорбентов, красящий пигмент черных красок, твердое печное топливо и др. Наиболее привлекательными для дальнейшего использования выглядят жидкие продукты пиролиза [10–12], которые представляют собой смесь углеводородов, являясь фактически синтетическим аналогом нефти.

В связи с вышеизложенным авторы настоящего исследования изучили закономерности выделения жидких продуктов при пиролизе различных твердых органических отходов в расплавленном свинце. На текущем этапе проведены исследования с наиболее легкодоступными образцами отходов, которые, в свою очередь, моделируют состав большинства других органических отходов. Исследования проведены на следующих образцах: 1) отработавшие автомобильные шины; 2) лигнин (отход деревоперерабатывающих производств); 3) древесные

опилки; 4) дробленый пластик (остаток от утилизации отработавших аккумуляторных батарей). Поскольку пиролизная жидкость является, как сказано выше, смесью углеводородов, в дальнейшем по аналогии с природной нефтью [13] и синтетическим топливом [14] был исследован фракционный состав полученных образцов пиролизной жидкости для определения ее ценности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поставленные для исследования задачи определили требования к использованному экспериментальному оборудованию. Так, габариты установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза определены из того, что из 1 кг исходного сырья может быть выделено от 50 до 400 г жидких продуктов. Поэтому для выделения значимого количества пиролизной жидкости была выбрана реакционная емкость, позволяющая загрузить в качестве сырья не менее 5 кг твердых органических полимерных отходов. Кроме того, для вмещения вышеуказанных 5 кг сырья необходимо не менее 10 л свинца, а также свободное пространство для возможного колебания уровня свинца и беспрепятственного перемещения исходного сырья и конечных продуктов между верхней необогреваемой частью реакционной емкости и нижней частью с жидким свинцом.

В конечном итоге, реакционная емкость представляла собой герметично закрывающийся цилиндрический сосуд объемом 40 л. Выполнена реакционная емкость была из нержавеющей стали, коррозионно-стойкой по отношению к жидкому свинцу.

В остальной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1, содержит следующие узлы. Кассета (2), соединенная с устройством ее вертикального перемещения (3) внутри реакционной емкости (1). Кассета выполнена из сетки металлической нержавеющей с фиксированным дном и съемной крышкой. Внутри кассеты располагается исходное сырье или продукты пиролиза в зависимости от стадии эксперимента. Внутри устройства вертикального перемещения кассеты расположен термоэлектрический преобразователь (термопара), позволяющий фиксировать температуру непосредственно в объеме свинца.

На реакционную емкость наложена теплоизоляция, а нижняя ее часть оснащена электрическим нагревателем (8) с регулятором температуры. На выходе из реакционной емкости установлен высокотемпературный газовый фильтр (4) для отделения газообразных продуктов пиролиза от сажи и аэрозолей свинца, а после него располагался конденсатор (5) для охлаждения продуктов пиролиза до комнатной температуры. Жидкие продукты пиролиза собирались в конденсаторпри-

емнике (6), а объем неконденсируемых газов фиксировался газовыми часами (7). Сброс вышеуказанных газов осуществлялся через гидрозатвор, который также позволял контролировать начало и окончание процесса пиролиза. Установка подключена к газовой системе (9–14) позволяющей проводить ее вакуумирование и заполнение газом.

Облик установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости, полученной на установке для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза, был определен исходя из требований ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава». Согласно вышеуказанному стандарту исследование проводится при перегонке 100 мл образца пиролизной жидкости с фиксированием температуры перегонки и объемов получаемого конденсата. Именно требование к фиксируемому объему исследуемой жидкости определило в конечном итоге габариты реакционной емкости установки для изучения закономерностей выделения жидких продуктов пиролиза.

Принципиальная схема установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости приведена на рис. 2. Исследуемая пиролизная жидкость объемом 100 мл помещалась в колбу для перегонки (1), которая, в свою очередь, помещалась в шахтную электрическую печь (4) с регулируемым обогревом (5). Колба для перегонки была оснащена термоэлектрическим преобразователем (1) и соединялась газовой линией с конденсатором (3), из которого конденсат попадал в мерный цилиндр (6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе экспериментов исследовалась зависимость времени пиролиза различных твердых органических отходов от температуры жидкого свинца. В качестве твердых органических отходов (далее по тексту сырья) выступали: 1) отработавшие автомобильные шины; 2) лигнин (отход деревоперерабатывающих производств); 3) древесные опилки; 4) дробленый пластик (остаток от переработки отработавших аккумуляторных батарей).

Методика экспериментов на первом этапе была следующей: 1) сырье загружали в верхнюю необогреваемую часть реакционной емкости в специальной загрузочной кассете; 2) реакционную емкость герметизировали; 3) продували реакционную емкость аргоном; 4) разогревали реакционную емкость до рабочей температуры; 5) погружали кассету с сырьем под уровень свинца; 6) по наличию пиролизных газов на выходе из установки контролировали начало и окончания процесса пиролиза; 7) по окончании процесса продували

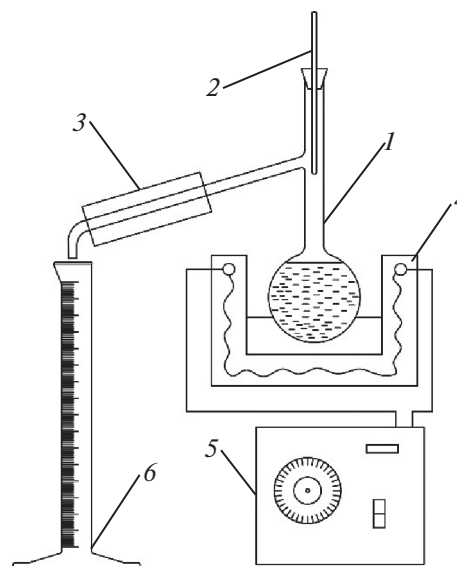


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования фракционного состава пиролизной жидкости: 1 – колба для перегонки; 2 – термометр; 3 – конденсатор; 4 – печь; 5 – устройство регулирования температуры печи; 6 – мерный цилиндр.

реакционную емкость и конденсатор аргоном; 8) охлаждали реакционную емкость; 9) сливали полученную жидкость из конденсатора в конденсатоприемник; 9) после 12 ч отстаивания, сопровождавшегося расслоением полученной жидкости на прозрачную и светло-кофейную части, фиксировали объем последней. Прозрачная часть жидкости была идентифицирована как пиролизная вода. Проверка осуществлена методом дистилляции: при нагревании до 100°C начинался процесс кипения. Светло-кофейная часть была идентифицирована как пиролизная жидкость, содержащая углеводороды. Исследование фракционного состава в дальнейшем проводилось применительно к образцам пиролизной жидкости, содержащей углеводороды. В ходе эксперимента конденсатор охлаждался водопроводной водой.

На рис. 3 приведена полученная зависимость длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса. Заслуживает внимания тот факт, что для всех исследованных образцов сырья при температурах от 460 до 500°C достигается минимальное время пиролиза, которое в дальнейшем практически не уменьшается.

Характер приведенной зависимости принципиально не отличается от зависимости длительности пиролиза органического сырья в газе и вакууме [10, 15, 16], однако пиролиз в объеме свинца протекает за значительно меньшее время. Как было отмечено авторами настоящей работы ранее [4–8], такое различие объяснимо высокой тепло-

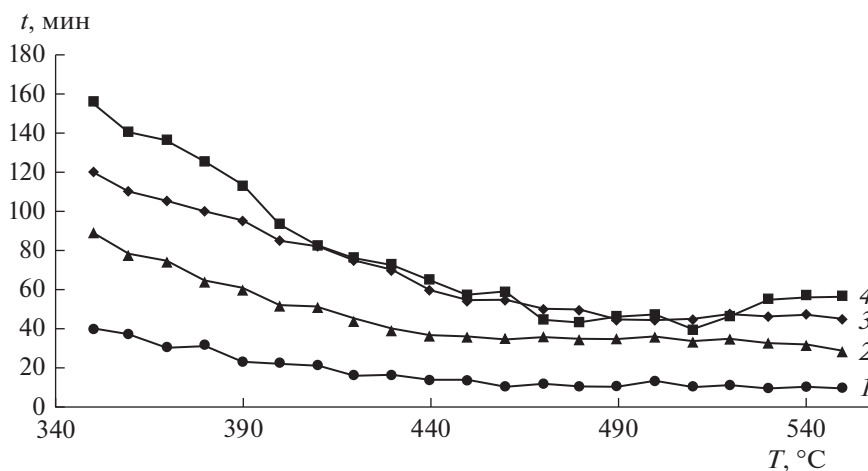


Рис. 3. Экспериментальная зависимость длительности пиролиза различного сырья от температуры процесса: 1 – дробленый пластик; 2 – автомобильные шины; 3 – древесные опилки; 4 – лигнин.

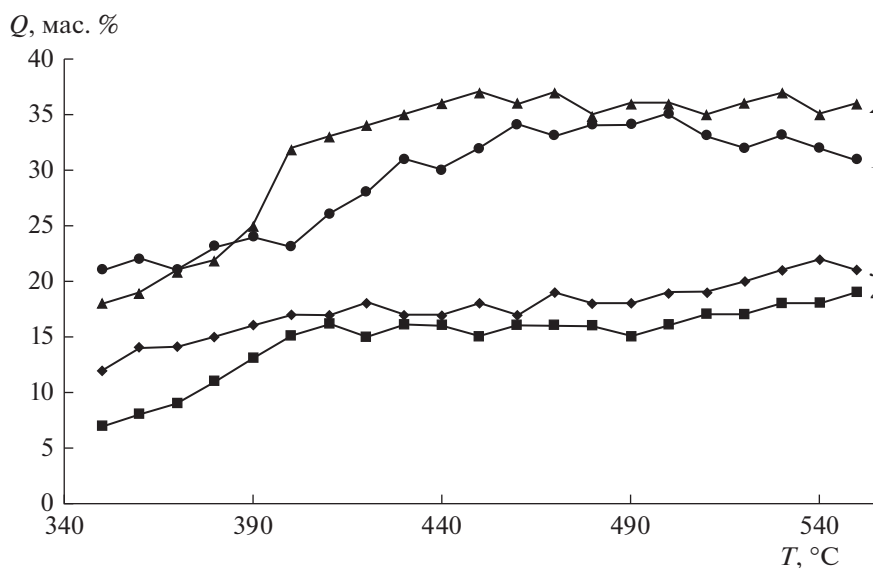


Рис. 4. Экспериментальная зависимость выхода жидкости от температуры пиролиза различного сырья: 1 – дробленый пластик; 2 – автомобильные шины; 3 – древесные опилки; 4 – лигнин.

проводностью жидких металлов по сравнению с газами.

Зависимость удельного выхода пиролизной жидкости из 100% сырья от вида сырья, приведенная на рис. 4, существенна. Наибольший выход пиролизной жидкости получается из отработавших автомобильных шин, а меньше всего пиролизной жидкости получается при термической деструкции лигнина и древесных опилок. Важно отметить, что при пиролизе отработавших автомобильных шин и дробленого пластика практически не образовывалась пиролизная вода, в то время как при пиролизе древесных опилок пиролизной воды образовывалось в 3–4 раза больше,

чем пиролизной жидкости, содержащей углеводороды. При этом зависимость удельного выхода пиролизной жидкости от температуры весьма слаба (в диапазоне от 400 до 500°C) для любого исходного сырья.

Полученные результаты коррелируют с известными данными [17–19] по изучению пиролиза органического сырья в газе. В целом можно сделать вывод о том, что механизм пиролиза не меняется в зависимости от типа теплоносителя, но вид теплоносителя влияет на длительность процесса в зависимости от своей теплопроводности [20, 21].

Таблица 1. Фракционный состав полученной пиролизной жидкости

Вид сырья	Температура пиролиза, °С	Доля полученной фракции от исходной жидкости, об. %					Потери при проведении анализа
		Температурный интервал кипения фракции					
		≤200°С	200–300°С	300–350°С	≥350°С		
Автомобильные шины	400	19	39	14	24	4	
	450	22	37	15	22	4	
	500	23	33	18	20	6	
Лигнин	400	47	25	17	5	6	
	450	44	31	16	5	4	
	500	40	30	18	7	5	
Древесные опилки	400	21	30	33	10	6	
	450	24	32	28	10	5	
	500	27	32	29	8	4	
Дроблёный пластик	400	44	17	21	14	4	
	450	42	18	20	15	5	
	500	37	17	21	20	5	

Отдельно следует остановиться на фракционном составе полученных образцов пиролизной жидкости. Как уже было сказано выше, получаемый после пиролиза твердых органических отходов конденсат отстаивался и разделялся на пиролизную воду и содержащую углеводороды пиролизную жидкость. Фракционный состав пиролизной жидкости, содержащей углеводороды, определяли на установке, изображенной на рис. 2, следующим образом.

Производился отбор 100 см³ анализируемой пиролизной жидкости, после чего она заливалась в колбу для перегонки. Колба с пиролизной жидкостью помещалась в печь и соединялась по газу с холодильником. Далее колбу разогревали до температуры 200°С и выдерживали при этой температуре до прекращения поступления конденсата в мерный цилиндр. Объем конденсата в мерном цилиндре измеряли. После измерения колбу нагревали до температуры 300°С, повторяя последовательность действий по измерению объема конденсата. В последующем колбу нагревали до температуры 350°С, вновь измеряя объем полученного конденсата. Объем оставшейся в колбе жидкости также измеряли. Анализ фракционного состава каждого образца пиролизной жидкости повторяли три раза, а за результат принимали среднее арифметическое.

Аналізу фракционного состава подвергали пиролизную жидкость, полученную при пиролизе автомобильных шин, дробленого пластика, древесных опилок и лигнина в жидком свинце при

температурах 400, 450 и 500°С. Полученные результаты сведены в табл. 1.

В связи с тем, что все исследованные образцы пиролизной жидкости представляют собой смесь углеводородов, приведенные в табл. 1 результаты сопоставлялись с требованиями ТУ 39-1623-93 “Нефть российская, поставляемая для экспорта”. Согласно данным техническим условиям по своим физико-химическим свойствам нефть подразделяется на 4 типа согласно табл. 2.

Видно, что фракционный состав углеводородсодержащей жидкости, полученной при пиролизе лигнина и дробленого пластика соответствует первому, наиболее ценному, сорту нефти. При пиролизе древесных опилок получается жидкость, близкая по фракционному составу второму сорту нефти. Наименее ценной с точки зрения фракционного состава является пиролизная жидкость, полученная при переработке отработавших автомобильных шин.

Повышение температуры пиролиза отработавших автомобильных шин и древесных опилок приводит к незначительному увеличению доли низкокипящих фракций. В то же время для лигнина и дробленого пластика повышение температуры пиролиза наоборот приводит к незначительному уменьшению доли низкокипящих фракций. В целом же можно сделать вывод, что в диапазоне от 400 до 500°С влияние температуры на изменение фракционного состава углеводородсодержащих жидкостей незначительно. Гораздо большее влияние имеет состав исходного сырья, а наиболее ценная углеводородсодержащая жидкость получа-

Таблица 2. Типы российской нефти на основании ее физико-химических свойств

Наименование показателя	1-й тип	2-й тип	3-й тип	4-й тип
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	850	870	890	895
Выход фракций, об. %, не менее:				
при температуре до 200°C	25	21	21	19
при температуре до 300°C	45	43	41	35
при температуре до 350°C	55	53	50	48
Содержание серы, %, не более	0.6	1.8	2.5	3.5

ется при жидкометаллическом пиролизе дробленого пластика и лигнина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные исследования пиролиза отработавших автомобильных шин, древесных опилок, лигнина и дробленого пластика в расплаве свинца в диапазоне температур от 350 до 550°C. Выявлено, что при температуре 460°C достигается минимальное время пиролиза при максимальном выходе пиролизной жидкости для всего исследованного сырья.

Фракционный анализ пиролизной жидкости показал, что наиболее ценные фракции с температурой кипения ниже 200°C получаются при переработке дробленого пластика и лигнина. Пиролизная жидкость, полученная из отработавших автомобильных шин, по большей части, состоит из фракций с температурой кипения ниже 300°C и практически не содержит пиролизной воды. Наименьшей ценностью обладает пиролизная жидкость, полученная из древесных опилок, так как она состоит в основном из пиролизной воды.

В дальнейшем целесообразно сосредоточиться на исследовании твердых продуктов пиролиза для выявления закономерностей их получения и физико-химических свойств.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Правительству Калужской области, при финансовой поддержке которых в рамках научного проекта № 19-48-400003 выполняются исследования в обоснование нетрадиционного применения свинецсодержащих теплоносителей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>Q</i>	выход жидкости, мас. %
<i>T</i>	температура, °C
<i>t</i>	время, мин

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганин Е.В., Антимонов С.В., Абдрахманова А.М., Иванова Ю.С. Переработка отработанных резинотехнических изделий автопрома // Нефтегазов. дело. 2017. № 1. С. 121.
2. Крипак П.А., Шербин С.А. Лигнин – отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. Ангарск: Ангарский государственный технический университет, 2014. Т. 1. С. 145.
3. Абрамов В.В., Иконников Р.В. Технологические подходы к переработке отходов производства и потребления // АННИ XXI века. 2016. Т. 4. № 5-1(25-1). С. 276.
4. Ulyanov V.V., Koshelev M.M., Kharchuk S.E., Gulevskii V.A., Timochkin A.V. Study of the pyrolysis of solid organic polymers by their heating with metal melt // Pet. Chem. 2018. V. 58. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1134/S0965544118010140>
5. Osipov A.A., Ulyanov V.V., Gulevskii V.A., Mel'nikov V.P., Kharchuk S.E. Thermodynamics of Processes Passing at the Liquid-Metal Pyrolysis of Waste Car Tires // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 6. P. 1035. <https://doi.org/10.1134/S0040579519050336>
6. Кошелев М.М., Асхадуллин Р.Ш., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Харчук С.Е. Исследования процесса пиролиза отработавших автомобильных шин в расплаве металлов // Тез. докл. II научн. конф. Техногенные системы и экологический риск. 2018. С. 49.
7. Харчук С.Е., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Кошелев М.М. Исследование влияния условий жидкометаллического пиролиза отработавших автомобильных шин на состав и форму получаемых продуктов // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Яд.-реакт. константы. 2018. № 5. С. 160.
8. Кошелев М.М., Асхадуллин Р.Ш., Ульянов В.В., Гулевский В.А., Харчук С.Е., Шелеметьев В.М. Перспективы переработки отработанных автомобильных шин в расплаве тяжёлых металлов // Тез. докл. I научн. конф. Техногенные системы и экологический риск. 2017. С. 198.
9. Ульянов В.В., Асхадуллин Р.Ш., Мельников В.П., Гулевский В.А., Кошелев М.М., Стороженко А.Н. Свинецсодержащие теплоносители в перспективных технологиях переработки твердого, жидкого и газообразного сырья // Вопр. ат. науки тех. Сер.: Яд.-реакт. константы. 2019. № 1. С. 52.

10. *Kuz'mina R.I., Romadenkina S.B., Mikhel' A.A., Ignat'ev S.V.* Rubber waste processing by high-temperature pyrolysis // *Solid Fuel Chem.* 2016. № 4. P. 260. <https://doi.org/10.3103/S036152191604008X>
11. *Соколовская Ю.Г., Фалюшин П.Л.* Пиролиз отходов мебельного производства // *Природопользование.* 2011. № 20. С. 143.
12. *Махмутов Р.А., Бураканов Д.З.* Сравнение методов переработки изношенных автомобильных шин. жидкометаллический пиролиз // *Сб. тр. Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации.* 2019. С. 12.
13. *Плотникова И.Н.* Фракционный состав нефти и методы его изучения: учебно-методическое пособие. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013.
14. *Khadzhiev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu.* Fischer–Tropsch Synthesis in a Three-Phase System with Iron Catalyst Nanoparticles // *Pet. Chem.* 2011. V. 51. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010075>
15. *Стец А.А., Чайкун А.М.* Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин // *Изв. МГТУ МАМИ.* 2013. Т. 4. № 1(15). С. 34.
16. *Yatsun A.V., Konovalov N.P., Efimenko I.S.* Liquid products of the microwave pyrolysis of scrap tires // *Solid Fuel Chem.* 2013. № 4. P. 252. <https://doi.org/10.3103/S0361521913040137>
17. *Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н.* Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // *Вестн. МГУЛ – Лесн. вестн.* 2012. № 7(90). С. 131.
18. *Илалова Г.Ф., Гиматдинова А.Р., Тунцев Д.В., Гизатова М.В., Илалова А.Ф.* Влияние предварительной термической обработки на термокондуктивный пиролиз осины // *Деревообраб. пром-сть.* 2018. № 2. С. 68.
19. *Халимов Е.В., Юрьев Ю.Л., Штеба Т.В., Гиндулин И.К.* Пиролиз березовой древесины горельников // *Вестн. технол. унив.* 2017. Т. 20. № 3. С. 76.
20. *Гильфанов М.Ф., Башкиров В.Н., Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Халитов А.З., Земсков И.Г.* Исследование термохимического метода переработки органических отходов агропромышленного комплекса, деревообрабатывающей и лесной промышленности // *Вестн. Казан. технол. унив.* 2012. Т. 15. № 18. С. 66.
21. *Rofiqui Islam M., Parveen M., Haniu H., Islam Sarkar M.R.* Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment // *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2010. V. 1. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2010.V1.18>