

ІНСТИТУТ ГАЗУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Сезоненко Олексій Борисович

УДК 662.7

Дисертація
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДХОДІВ
ТА ЕФЕКТИВНЕ ВИРОБНИЦТВО АЛЬТЕРНАТИВНИХ ЕНЕРГОНОСІЇВ

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 - технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.Б.Сезоненко

Науковий керівник: академік НАН України Ігор Миколайович Карп

Київ - 2024

АНОТАЦІЯ

Сезоненко О.Б. Дослідження процесів термічної деструкції відходів та ефективне виробництво альтернативних енергоносіїв. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 - технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Інститут газу Національної академії наук України, Київ, 2024.

Дисертація присвячена дослідженню термічних процесів деструкції відходів, що входять до складу як ТПВ, так і до складу промислових. Загальною рисою, що поєднує об'єкти досліджень є наявність в складі переважної частки вуглеводнів та їхніх похідних.

Повнота та ефективність процесів термічної деструкції, що є основною метою роботи, повинна, по перше – забезпечити максимальний вихід цінних паливних компонентів, по друге – унеможливити токсичність твердого залишку процесу.

В роботі проаналізовані існуючі методи і технології термічної деструкції (спалювання, газифікація, піроліз, плазмова конверсія, розчинення, торефікація). Виконано аналіз практичної придатності існуючих практик для відходів з широкою морфологією, таких, що виділені зі складу ТПВ (відсів після ліній сортування), некондиційного RDF, відходів виведених з експлуатації транспортних засобів, відходів мастил тощо.

Виконаний аналіз технологій та процесів термічної деструкції полімерів в різних виконаннях та варіативних сумішах: полімери різних типів, полімери + відходи масел, полімери + целюлозовмісні відходи (в тому числі з додаванням в процесі допоміжних речовин), полімери + вугілля. Розглянуті перспективні технології розкладання вуглеводневмісних відходів.

При виконанні аналізу літературних джерел відмічено, що технології спалювання відходів, в тому числі в установках-інсинераторного типу, незважаючи

на досить широке практичне застосування, значно збільшують емісію шкідливих речовин в атмосферу.

Показана доцільність сумісної термічної деструкції полімерних складових відходів, відходів мастил та безпечних груп медичних та фармацевтичних відходів.

Шляхом аналітичних розрахунків показано, що термодинаміку процесу термічної деструкції складних та важких полімерів $nC_mH_{(2+2m)}$ можна наблизити до процесу розкладання поліетиленів.

Основні труднощі розрахунків рівноважного стану полягають в невизначеності чисельного значення величини n , що залежить від марки, способу виготовлення тощо, що не дозволяє визначити необхідні для аналізу показники: теплоту полімерізації та деполімерізації, теплотворну здатність і інші. Дані, наведені в різних публікаціях, мають істотні відмінності, що впливають на точність подальших розрахунків.

Таким чином, аналітичний метод дослідження має ряд обмежень для можливості виконання великого обсягу розрахунків. Доводилось приймати «ідеальні» умови проведення термічної деструкції полімерів. Загалом, для розроблення промислових зразків обладнання, необхідно практично перевіряти адекватність даних, що отримано розрахунковим шляхом.

Експериментальні дослідження проводились для перевірки на практиці можливостей запропонованих автором технологій в аспекті максимально повного розкладання органічної складової відходів, кількісних та якісних характеристик отриманих паливних компонентів.

Встановлені критичні значення температур в реторті, що характеризують послідовність стадій термічного знешкодження відходів, а саме: від 20 °C до 110 °C – розігрів та початок випарювання води; від 110 до 170 °C – повне випарювання води з відходів; від 170 до 280 °C – процес термічного розкладання полімерів в складі відходів; від 280 до 420 °C – процес розкладання та переводу в парову фазу відходів масел та суміші масел з іншими групами відходів; від 420 до 500...550 °C

– завершення процесів розкладання органічних речовин та «прокалювання» залишку.

За результатами роботи отримані зразки горючих рідин, які, за сукупністю показників, можуть бути охарактеризовані як паливо за ДСТУ 320.00149943.010-98 «Паливо пічне побутове (ППП). Технічні умови». Частина таких рідин була реалізована споживачам для спалювання на енергогенеруючих об'єктах. Середня підтверджена калорійність – 38...42 МДж/кг.

В ході роботи отримані зразки паливних газів, проаналізовані їх хімічний склад та характеристики. На практиці підтверджена можливість спалювання таких газів на типових газових пальниках без додаткового переобладнання та переналагоджування.

Результати аналітичних та практичних досліджень лягли в основу розроблення дослідно-промислових стаціонарної та роторної установок, які призначені для утилізації вуглеводневмісних твердих побутових та інших відходів. Установки було введено в експлуатацію в період з 2018 по 2021 р. на спеціалізованому підприємстві Республіки Казахстан. На практиці перевірена ефективність та перспективність запропонованих інженерно-технічних рішень, що базуються на результатах досліджень.

Усі отримані експериментальні результати мають підтвержене важливе практичне значення.

Робота є результатом самостійних досліджень Сезоненко О.Б.

Основний зміст роботи викладено в 14 публікаціях, з яких 1 стаття у виданні, що індексується міжнародною наукометричною базою даних Scopus, 7 статей у наукових фахових виданнях України. За результатами проведених досліджень отримано 3 патенти на винахід.

Ключові слова: відходи, термічна деструкція, альтернативне паливо, стаціонарна установка, роторна установка, синтетичний газ, рідке вуглеводнемісне паливо, енергоефективність, виробництво.

SUMMARY

Sezonenko O.B. Research of processes of thermal destruction of waste and effective production of alternative energy carriers. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of candidate of technical sciences for specialty 05.14.06 - technical thermal physics and industrial thermal power engineering. – Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2024.

The dissertation is devoted to the study of thermal processes of destruction of waste, which are part of both solid waste and industrial waste. A common feature that unites the objects of research is the presence in the composition of the majority of hydrocarbons and their derivatives.

The completeness and efficiency of the thermal destruction processes, which is the main goal of the work, should, firstly, ensure the maximum output of valuable fuel components, and secondly, make the toxicity of the solid residue of the process impossible.

The work analyzes existing methods and technologies of thermal destruction (combustion, gasification, pyrolysis, plasma conversion, dissolution, torrefaction). An analysis of the practical suitability of existing practices for waste with a wide morphology, such as those separated from the composition of solid waste (screened after sorting lines), substandard RDF, waste from decommissioned vehicles, waste lubricants, etc., was performed.

The analysis of technologies and processes of thermal destruction of polymers in various versions and variable mixtures was carried out: polymers of various types, polymers + oil waste, polymers + cellulosic waste (including with the addition of auxiliary substances in the process), polymers + coal. Prospective technologies for the decomposition of hydrocarbon-containing waste are considered.

When performing the analysis of literary sources, it was noted that waste burning technologies, including in incinerator-type installations, despite their rather wide practical application, significantly increase the emission of harmful substances into the atmosphere.

The expediency of combined thermal destruction of polymer component waste, lubricant waste and safe groups of medical and pharmaceutical waste is shown.

Analytical calculations show that the thermodynamics of the process of thermal destruction of complex and heavy polymers $nC_mH_{(2+2m)}$ can be approximated to the process of decomposition of polyethylene.

The main difficulties in calculating the equilibrium state are the uncertainty of the numerical value of n , which depends on the brand, the method of manufacture, etc., which does not allow to determine the parameters necessary for the analysis: heat of polymerization and depolymerization, calorific value, and others. The data given in various publications have significant differences that affect the accuracy of further calculations.

Thus, the analytical research method has a number of limitations for the possibility of performing a large amount of calculations. It was necessary to accept "ideal" conditions for the thermal destruction of polymers. In general, for the development of industrial samples of equipment, it is necessary to practically check the adequacy of the data obtained by calculation.

Experimental studies were carried out to verify in practice the capabilities of the technologies proposed by the author in the aspect of maximally complete decomposition of the organic component of waste, quantitative and qualitative characteristics of the obtained fuel components.

The critical values of temperatures in the retort, which characterize the sequence of stages of thermal disposal of waste, are established, namely: from 20 °C to 110 °C – heating and the beginning of water evaporation; from 110 to 170 °C – complete evaporation of water from waste; from 170 to 280 °C – the process of thermal decomposition of polymers in the composition of waste; from 280 to 420 °C – the process

of decomposition and transfer into the vapor phase of waste oils and mixtures of oils with other groups of waste; from 420 to 500...550 °C – the completion of the processes of decomposition of organic substances and "burning" of the residue.

According to the results of the work, samples of combustible liquids were obtained, which, according to the set of indicators, can be characterized as fuel according to DSTU 320.00149943.010-98 "Household furnace fuel (PPP). Specifications". Some of these liquids were sold to consumers for burning at energy-generating facilities. The average confirmed calorie content is 38...42 MJ/kg.

During the work, samples of fuel gases were obtained, their chemical composition and characteristics were analyzed. In practice, the possibility of burning such gases on typical gas burners without additional conversion and adjustment has been confirmed.

The results of analytical and practical research formed the basis of the development of experimental and industrial stationary and rotary plants, which are intended for the disposal of hydrocarbon-containing solid household and other waste. The installations were commissioned in the period from 2018 to 2021 at the specialized enterprise of the Republic of Kazakhstan. In practice, the effectiveness and perspective of the proposed engineering and technical solutions, based on the results of research, have been verified.

All obtained experimental results have confirmed important practical significance.

The work is the result of independent research by O.B. Sezonenko.

The main content of the work is laid out in 14 publications, of which 1 article is in a publication indexed by the international scientometric database Scopus, 7 articles in scientific specialized publications of Ukraine. According to the results of the conducted research, 3 invention patents were obtained.

Key words: waste, thermal destruction, alternative fuel, stationary plant, rotary plant, synthetic gas, liquid hydrocarbon-containing fuel, energy efficiency, production.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Карп И.Н., Васечко А.А., Алексеенко В.В., Сезоненко А.Б. Технологии утилизации медицинских отходов / Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 3, 2011. – с. 43-48. http://nbuv.gov.ua/UJRN/ETRS_2011_3_8. (Підготовка та аналіз матеріалів до огляду, порівняльна оцінка, висновки.)
2. Алексеенко В.В., Сезоненко А.Б., Васечко А.А., Никитин В.Ю. Особенности обращения с твердым остатком термического обезвреживания медицинских отходов / Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 4, 2015. – С. 52-58. <https://etars-journal.org/index.php/journal/article/view/160>. (Підготовка матеріалів, оброблення результатів, висновки)
3. Алексеенко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О., Нікітін В.Ю. Экспериментальне дослідження термічного знешкодження деяких фармацевтичних відходів // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2017. № 4. – С. 25-32. <https://doi.org/10.33070/etars.4.2017.08>. (складання плану досліджень, підготовка зразків, участь у проведенні експериментів)
4. Алексеенко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О. Рекуперация теплоты инсинераторів для знешкодження відходів лікувальних закладів // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 2. – С. 31-38. <https://doi.org/10.33070/etars.2.2018.04>. (участь у розробці та конструюванні, проведення досліджень, відпрацювання режимів)
5. Алексеенко В.В., Васечко О.О., Самокатов К.А., Сезоненко О.Б. Поводження із відпрацьованими мастилами. Досвід зарубіжних країн та українські розробки // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 3. – С. 23-30. <https://doi.org/10.33070/etars.3.2018.03>. (Підготовка та систематизація матеріалів, порівняльний аналіз, висновки)
6. Sezonenko, O., Vasechko, O., & Aleksyeyenko, V. (2021). Thermal destruction of polymers: analysis of the process physicochemical parameters . Eastern-

European Journal of Enterprise Technologies, 4(10(112), 31–37.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.238952>. (Участь у експериментальних дослідженнях, розрахунки, оброблення даних)

7. Sezonenko, O., Vasechko, O., Aleksyeyenko, V., & Snihur, A. (2021). Investigation of the processes of thermal destruction of cellulose-containing (paper) waste. Energy Technologies & Resource Saving, (3), 58-62.
<https://doi.org/10.33070/etars.3.2021.05>. (Участь у дослідженнях, підготовка матеріалів щодо результатів досліджень, висновки)

8. Сезоненко О., Алексеєнко В. Пальникові пристрої для обладнання термічного перероблення відходів // Věda a perspektivy, № 10, 2022 р., с. 143-154.
[https://doi.org/10.52058/2695-1592-2022-10\(17\)-143-154](https://doi.org/10.52058/2695-1592-2022-10(17)-143-154) (Участь у конструюванні, підготовка матеріалів до огляду, вступ, висновки)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Сезоненко А.Б., Алексеєнко В.В., Васечко А.А., Сорока В.А. Оптимизация технических показателей работы контактно-поверхностных водонагревателей / Тез. докл. междунар. научно-практ. конф. «Энергоэффективность-2010» (Киев, 19 – 21 октября 2010 г.). – К.: Ин-т газа НАНУ, 2010 – 340 с. (Участь у розробленні технічних рішень, дослідженнях, коригуванні документації)

10. Алексеєнко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О., Нікітін В.Ю. Термічне знешкодження рідких відходів лікарняних закладів / Мат. Нац. форуму «Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні» (Київ, 22-23 листопада 2016 року). (Участь у відпрацюванні режимів, оптимізація параметрів роботи)

11. Алексеєнко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О., Нікітін В.Ю. Установка для знешкодження відходів лікарняних закладів / Мат. конф. в рамках Міжнар. форуму «INNOVATION MARKET» 21-24 листопада 2017 р., Міжнародний

виставковий центр, м. Київ. [7030] (участь у розробці, конструюванні, підготовці матеріалів)

12. В.В. Алексеєнко, О.О. Васечко, О.Б. Сезоненко, К. Самокатов. Досвід поводження із відпрацьованими мастилами / Зб. тез науково-технічної конференції молодих вчених та спеціалістів ІПМЕ ім. Г.Є. Пухова НАН України, м. Київ, 16 травня 2018 р. / ІПМЕ НАН України. – 2018. – С. 89-91. (Збір, підготовка, систематизація матеріалів, висновки)

13. О.О. Васечко, О.Б. Сезоненко, В.В. Алексеєнко, К.А. Самокатов. Утилізація полімерних та рідких медичних спиртомісних відходів / Зб. тез науково-технічної конференції молодих вчених та спеціалістів ІПМЕ ім. Г.Є. Пухова НАН України, м. Київ, 15 травня 2019 р. / ІПМЕ НАН України. – 2019. – С. 65-67. (Підготовка та адаптація матеріалів досліджень)

14. Васечко О. О., Сезоненко О. О., Алексеєнко В. В. Економічна доцільність діяльності, пов'язаної з переробленням відходів, у тому числі небезпечних / Рекультивація полігонів і сміттєзвалищ: проблемні питання та кращі практики: збірка мат. Нац. форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Святогірськ, 7-8.11.2019). – К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2019. – С. 108-111. (Підготовка даних щодо техніко-економічного обґрунтування, огляд проблеми, висновки)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

15. Патент на винахід № 111562 Установа для спалювання твердих горючих та рідких відходів/ Алексеєнко В.В., Васечко О.О., Нікітін В.Ю., Сезоненко О.Б., Сорока В.О. Публікація відомостей 10.05.2016, Бюл. №9.

16. Патент на винахід. Установа для термічної очистки рідких біоорганічних відходів. № 115715 (Україна). Б.в. №23, 2017. Алексеєнко В.В. Васечко О.О. Нікітін В.Ю. Сезоненко О.Б. Сорока В.О.

17. Патент на корисну модель «Установка для утилізації відходів, що містять вуглеводень» № 148052 (Україна). Публікація відомостей 30.06.2021, бюл. 26. Алексєєнко В.В., Васечко О.О., Сезоненко О.Б.

ЗМІСТ

	Стор.
Перелік умовних позначень, скорочень та індексів.....	16
Вступ.....	18
Розділ 1 Аналіз сучасного стану розвитку технологій поведження з вуглеводневмісними та іншими відходами.....	25
1.1 Аналіз сучасного стану проблеми.....	25
1.2 Виділення груп відходів, які формують ВДЕ.....	29
1.2.1 Відходи пластиків (штучні полімери).....	29
1.2.2 Відходи мастил.....	30
1.2.3 Відходи паперу (природні полімери).....	33
1.3 Визначення перспективних способів поведження з вуглеводневмісними відходами.....	35
1.3.1 Спалювання відходів.....	36
1.3.2 Газифікація.....	39
1.3.3 Піроліз.....	43
1.3.4 Плазмове оброблення.....	47
1.3.5 Розчинення.....	51
1.3.6 Торрефікація.....	52
1.4 Вплив на навколишнє природне середовище процесів спалювання та перетворення на вторинний енергоносіє....	54
1.5 Пальникові пристрої для обладнання спалювання та термохімічного перетворення на вторинний енергоносіє....	56
1.6 Завдання дослідження та шляхи його вирішення.....	65
Висновки за розділом 1.....	69
Розділ 2 Аналітичні дослідження процесів термічної деструкції полімерів.....	70

2.1	Основні цілі, завдання дослідження.....	70
2.2	Методика розрахунків.....	71
2.3	Програмний комплекс TERRA.....	74
2.4	Термодинаміка термічної деструкції полімерів.....	75
2.5	Визначення елементного складу полімерів.....	85
2.6	Середня розрахункова калорійність паливного газу.....	87
	Висновки за розділом 2.....	84
Розділ 3	Експериментальні дослідження процесів термічної деструкції відходів.....	90
3.1	Технічний опис і характеристики лабораторного обладнання.....	90
3.2	Умови проведення експериментальних досліджень.....	93
3.3	Дослідження параметрів паливного газу та зміни маси зразків.....	95
3.4	Технічний опис і характеристики дослідної установки.....	101
3.5	Розрахунок теплового балансу дослідної установки при термічній деструкції полімерів.....	104
3.6	Умови проведення досліджень з використанням дослідної установки.....	107
3.7	Дослідження характеристик рідин і газів, отриманих після термічної деструкції вуглеводневмісних відходів.....	108
	Висновки за розділом 3.....	113
Розділ 4	Промислове впровадження обладнання для термічної деструкції відходів. Виробництво та використання альтернативних енергоносіїв.....	115
4.1	Впровадження дослідно-промислового зразка обладнання на основі стаціонарної ретортної установки.....	115

4.1.1	Вихідні умови.....	115
4.1.2	Етапи розробки.....	116
4.1.3	Практична доцільність.....	117
4.1.4	Розташування нового обладнання в структурі діючого об'єкту.....	117
4.1.5	Технічний опис і основні параметри елементів обладнання.....	119
4.1.5.1	Призначення та склад.....	119
4.1.5.2	Опис конструктивного устрою лінії.....	121
4.1.6	Основні конструктивні і функціональні відмінності і переваги установки.....	127
4.1.7	Усередненні показники роботи установки.....	127
4.1.8	Попередні висновки.....	131
4.2	Практичне впровадження дослідно-промислового комплексу на базі універсальної роторної установки.....	133
4.2.1	Вихідні умови. Призначення установки.....	133
4.2.2	Технічний опис універсальної роторної установки.....	134
4.2.3	Алгоритм роботи установки та основні технічні параметри.....	136
4.2.4	Особливості конструкції, завдяки яким виконується поставлена задача. Переваги розробки.....	137
4.2.5	Усередненні показники роботи установки.....	139
4.3	Екологічні аспекти роботи обладнання для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів. Напрямки скорочення викидів в атмосферу.....	142
4.3.1	Загальні дані.....	142

	4.3.2 Досвід застосування систем пилогазоочищення.	
	Технічні рішення для скорочення викидів шкідливих речовин.....	144
4.4	Узагальнення основних результатів впровадження.....	146
	Висновки за розділом.....	147
	Основні результати та висновки.....	149
	Список використаних джерел.....	153
	Додаток 1 Акт впровадження результатів дисертаційної роботи.....	167
	Додаток 2. Сертифікати на рідке паливо.....	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ІНДЕКСІВ

Позначення

ПЕ (PE) – поліетилен

ПВХ – полівінілхлорид

РЕТ – поліетилентерефталат

РА – поліамід

ПП (PP, PPS) – поліпропілен

PEBD – поліетилен низької щільності

РТТ – політриметилентерефталат

RDF – паливо, вироблене з різних видів відходів

PE-LD (LDPE) – поліетилен високого тиску

PE-HD (HDPE) – поліетилен низького тиску

нм³ – одиниця об'єму за нормальних умов

D_a – атомна одиниця маси, дальтон

Q_н^p – нижча теплота згоряння, Дж/кг

Q_в^p – вища теплота згоряння, Дж/кг

Q – калорійність, Дж/кг (ккал/кг)

T – температура, К

P – тиск, па

ΔfH – енергія активації, дж/моль

Скорочення

ВДЕ – відновлювальні джерела енергії

ТПВ – тверді побутові відходи

ВМ – відходи мастил

ЮНІДО – організація об'єднаних націй з промислового розвитку

АПК – аграрно-промисловий комплекс

ОВНС – оцінка впливу на навколишнє середовище

ОВД – оцінка впливу на довкілля

ЕОМ – електронно-обчислювальна машина

РК – Республіка Казахстан

АСУ ТП – автоматична система управління технологічним процесом

КВП – контрольні-вимірювальні прилади

А – автоматизація

Верхні індекси

Нижні індекси

в – вища

н - нижча

р - робоче

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Сьогодення України характеризується стабільною залежністю від експорту основних груп енергоносіїв (газового палива, рідких палив вуглеводневої групи). Конструктивна побудова газотранспортної системи України ставить її в пряму залежність від постачання блакитного палива зі Східно-Сибірських родовищ. Реекспортні схеми постачання не вирішують головного питання – забезпечення енергетичної незалежності та самодостатності України. Щорічне споживання природного газу останні роки до 2021 р. державою оцінюється на рівні 26,7...30 млрд. м³, потужності власного видобування складають 18,7...19,3 млрд. м³ [1].

Що стосується рідкого палива, власний видобуток нафти у 2020 році склав 2,4 млн. т., при цьому власне виробництво бензинів становило 1,03 млн. т. а дизпалива – 1,19 млн т. Імпорт бензинів складав – 50 % від споживання, дизпалива – 80 % [2]. Основні держави походження – Литва, Румунія, росія та білорусь.

У зв'язку з агресією російської федерації, яка активно підтримується республікою білорусь, окупацією більше 20 % території України, руйнуванням частини транспортної інфраструктури, постачання паливних ресурсів з вищезгаданих країн призупинено. Суверенна Україна, що виборює право свого існування на полі бою, зіштовхнулася з непередбачуваним і колосальним дефіцитом пального. Вартість рідких палив, в довоєнний період складала, в середньому 1,1-1,2 \$. В повоєнний період вартість збільшилась на 40-50 %. З урахуванням стабілізаційних заходів, станом на початок 2024 року, вартість складає 1,25-1,35 \$ за 1 літр.

Тому для забезпечення можливості існування України як незалежної, економічно міцної держави є надзвичайно важливим широкий розвиток альтернативної енергетики з впровадженням лояльних до навколишнього середовища технологій, які використовують відновлювальні джерела енергії (ВДЕ).

Україна, в рамках рішення Ради Міністрів Енергетичного Співтовариства D/2012/04/МС-ЕпС від 18.10.2012 р., на підставі Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про затвердження плану заходів щодо виконання у 2013 році Загальнодержавної програми адаптації законодавства України до законодавства Європейського Союзу» № 157-р від 25.03.2013 р. зобов'язалася довести до 11 % ВДЕ у валовому кінцевому енергоспоживанні. Енергетична стратегія України до 2035 р. у концепції сталого розвитку передбачає забезпечення до 25 % ВДЕ у загальному постачанні первинної енергії.

Відходи побутові та промислові, що містять в своєму складі вуглець та водень, можуть бути віднесені до ВДЕ. За попередніми оцінками, з урахуванням накопичених раніше відходів, річна їх кількість дозволяє компенсувати щонайменше 10 % від річного видобутку в Україні природного газу та нафти.

Практичні результати з термічної деструкції вуглеводневмісних відходів дозволяють отримати вихід енергоносіїв в рідкому та газоподібному стані на рівні 70...94 % від ваги відходів, що переробляються. При цьому, об'єм таких відходів для депонування на полігонах скорочується в 5...6 разів. Результатом термічної деструкції відходів є висококалорійна горюча рідина з питомою вагою від 0,79 до 0,91 кг/м³ та горючий газ, що складається переважно з Н₂, СН₄ та СО.

Залишком процесу термічної деструкції є інертна золо-шлакова суміш, що складається переважно з силікатів, вуглецю та оксидів металів. Вуглець в її складі також може розглядатись як потенційний корисний продукт.

Таким чином, дослідження процесів термічної деструкції відходів з ефективним отриманням енергоносіїв, розробка нового обладнання та вдосконалення існуючих технологій є актуальними напрямками в забезпеченні енергетичної незалежності України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась в рамках основної бюджетної тематики відділу проблем промислової теплотехніки Інституту газу НАН України, а саме: НДР № III-10-16 «Дослідження

енерготехнологій та розробка устаткування для утилізації вторинних і скидних енергоресурсів», НДР № III-2-19 «Розвиток наукових засад інтенсифікації теплообміну в промислових агрегатах та створення новітніх технологій при використанні палив різного походження», 2019-2022 рр., відповідає основному напрямку діяльності відділу щодо енерго- та ресурсозбереження та раціонального енерговикористання та загальній стратегії Інституту.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є дослідження процесів та існуючих технологій термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з метою отримання максимальної кількості альтернативних палив, зокрема рідких моторних та пічних, та зниження впливу таких процесів на навколишнє природне середовище.

Для реалізації цієї мети були поставлені такі задачі:

1. Здійснити порівняльний аналіз існуючих процесів та технологій термічної деструкції відходів, що мають у своєму складі атоми вуглецю та водню, проаналізувати основні недоліки, можливості їх усунення та напрямки удосконалення.

2. Дослідити та проаналізувати процес термічної деструкції окремих складових побутових та промислових відходів аналітичним методом, для визначення оптимальних фізичних параметрів.

3. З метою перевірки та підтвердження розрахункових параметрів, розробити та створити лабораторну та дослідну установки, наближені по параметрах до робочих умов технологічного процесу. Дослідити динаміку фізико-хімічних процесів термічної деструкції вуглеводневмісних складових різних груп відходів.

4. Визначити залежність процесів термічного розкладання відходів від температури при завданих значеннях тиску за умови завданого значення вологості, дослідити хімічний склад та основні характеристики отриманих енергоносіїв.

5. Здійснити впровадження розробленої технології термічної деструкції відходів у відповідності з технічними вимогами профільного спеціалізованого підприємства – оператора по поводженню з відходами.

6. Запропонувати шляхи скорочення шкідливого впливу на навколишнє природне середовище процесів термічної деструкції відходів.

Об'єктом дослідження є процес термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з отриманням альтернативних енергоносіїв.

Предметом дослідження є показники ефективності процесу вироблення альтернативних енергоносіїв.

Методи дослідження. В роботі використовувались розрахункові та експериментальні методи досліджень, а також методи промислових випробувань. Розрахункові методи використовувались для кількісного визначення виходу та складу паливних компонентів з побутових та промислових відходів з урахуванням обмежень технології. Експериментальні методи застосовувались для дослідження процесу термодеструкції поліетилену, поліпропілену, полістиролу, відходів мастил та інших відходів на лабораторній та дослідній одноретортних стаціонарних установках. Для промислових випробувань використовувались стандартні теплотехнічні методи.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше експериментально встановлено температурну залежність виходу і складу рідких, твердих та газоподібних продуктів термічного розкладу полімерів зі складу вітчизняних ТПВ та медичних відходів, знайдено оптимальні умови періодичного процесу термічної деструкції відходів поліетилену різного походження за критерієм сполучення максимальної повноти деструкції та максимального виходу рідкої фракції.

2. Експериментально доведено збільшення повноти деструкції та виходу рідкої фракції при додаванні відходів мастил до відходів поліетилену різного походження.

3. Для промислового реактору термічної деструкції відходів поліетилену різного походження вперше запропоновано та доведено випробуваннями можливість знешкодження небезпечних відходів за рахунок їх подачі до камери зовнішнього нагрівання реактора.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Створено лабораторну установку для фізичного моделювання технології термічної деструкції речовин з початковою вологістю до 40 %, зольністю до 30 %, та розроблено методику експериментальних досліджень.

2. Розроблено нові технічні рішення щодо оптимізації температурних режимів та продуктивності процесу термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з використанням механізованого реактора нової конструкції з керованими параметрами температурного режиму для отримання оптимальної кількості та співвідношення енергоносіїв у вигляді паливного газу та рідкого вуглеводневого палива.

3. Сконструйовано та впроваджено на спеціалізованому підприємстві з перероблення відходів дослідно-промислові установки зі стаціонарними та роторним реакторами, продуктивністю від 12 до 24 тон товарного продукту за добу у вигляді рідкого пального.

4. На підставі промислових випробувань визначено та відпрацьовано оптимальні за критерієм сполучення максимальної повноти деструкції та максимального виходу рідкої фракції параметри запропонованої технології термічної деструкції відходів з отриманням альтернативних енергоносіїв.

5. Розроблену технологію, що реалізує процеси ефективного виробництва альтернативних енергоносіїв, впроваджено на спеціалізованому ліцензованому підприємстві Республіки Казахстан ТОО «Агайындар KZ», м. Астана, що підтверджено відповідним актом.

На території іншого підприємства Республіки Казахстан, с. Доскей – ТОО «Recycling Company», запущено в дослідно-промислову експлуатацію комплекс по утилізації вуглеводневмісних твердих побутових та інших відходів з виробленням в якості товарного продукту рідкого вуглеводневого палива. Видатність комплексу по переробленню відходів – до 24 тон за добу. Після виходу комплексу на проектну потужність річна планована виробнича програма склала близько 11100 тон/рік

перероблених відходів, при цьому отримано 7260 тон палива середньою вартістю 3 267 тис. \$ за тону.

Практичну цінність результатів дисертаційної роботи підтверджено двома патентами України на винахід і одним – на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Дисертація містить результати власних досліджень. Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці задач дослідження, в аналізі літературних даних, у розробці та впровадженні лабораторного і технологічного дослідного обладнання, експериментальних методів дослідження, у проведенні розрахункових та експериментальних досліджень та обробленні їх результатів, в розробленні, впровадженні технічних рішень на дослідно-промислових установках та в їх налагодженні. Внесок у роботи, написані в співавторстві, вказаний у списку публікацій.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати роботи доповідались на 5 міжнародних та національних науково-практичних конференціях, серед яких міжнародна науково-практична конференція “Енергоефективність-2010” (м. Київ, 19-21 жовтня 2010 р.), Національний форум "Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології" (м. Слов'янськ, 7-8 листопада 2019 р.), IX-й міжнародна науково-практична конференція «Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів» (м. Дніпро, 6-7 жовтня 2021 р.) та ін.

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 14 публікаціях, з яких 1 стаття у виданні, що індексується міжнародною наукометричною базою даних Scopus, 7 статей у наукових фахових виданнях України. За результатами проведених досліджень отримано два патенти на винахід та один на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 157 сторінках, складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Обсяг основного тексту дисертаційної роботи

становить 121 сторінок, включно 31 рисунок, 26 таблиць, 3 додатки. Списки використаних джерел містять 109 найменувань.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ПОВОДЖЕННЯ З ВУГЛЕВОДНЕВМІСНИМИ ТА ІНШИМИ ВІДХОДАМИ

1.1 Аналіз сучасного стану проблеми

В сучасному світі тверді побутові відходи, окремі їх складові та певні групи промислових відходів впевнено набирають статус одного з ВДЕ [4]. Цьому процесу сприяють три основні фактори: по перше - висока енергоємність технологічних процесів створення елементів повсякденного життя людини, по друге - високі темпи накопичення депонованих ТПВ, по третє - усвідомлення все більшою кількістю національних урядів глибини екологічної шкоди та незворотності антропогенного та техногенного впливу на довкілля.

У відповідності з існуючою тенденцією розвитку світової практики поводження з відходами [5], склалася структура загально-прийнятних технологій для здійснення процесу утилізації (Рис. 1.1).

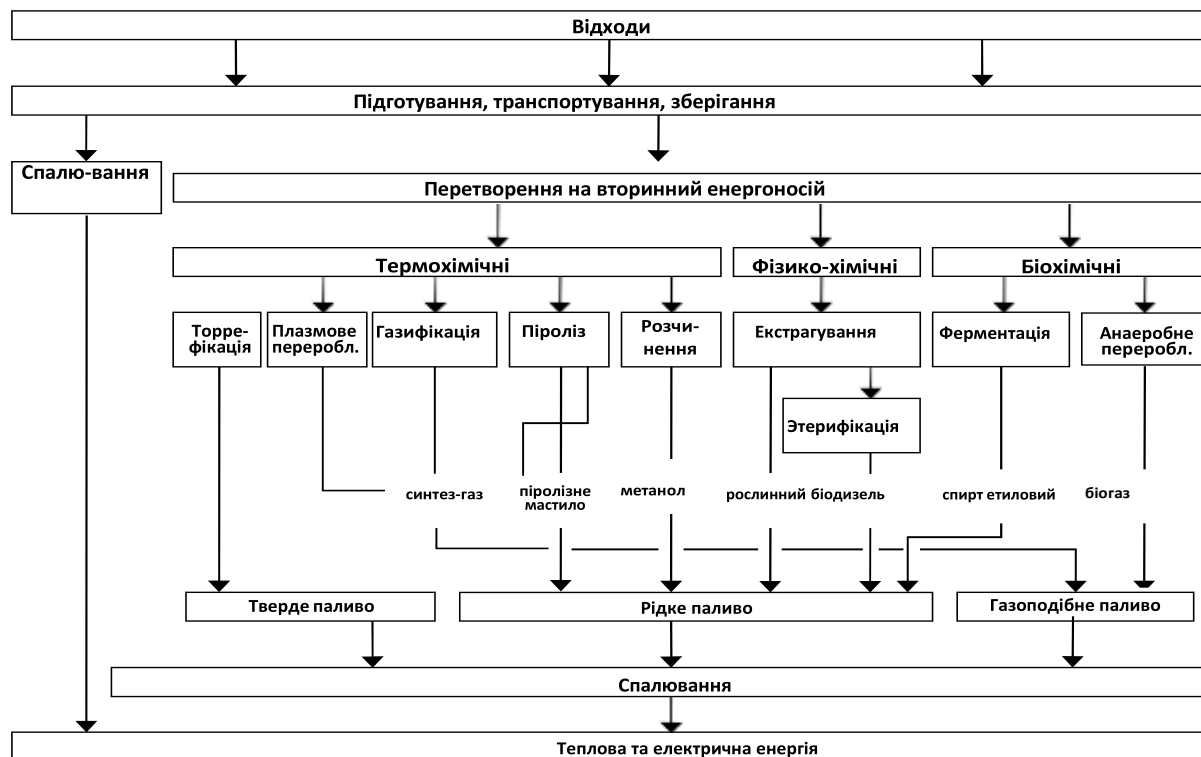


Рис. 1.1 – Структурна схема існуючих способів утилізації ТПВ

В схемі відсутній напрямок поводження відходів «депонування» як такий, що не відповідає сучасним підходам. Стратегії розвитку провідних країн не передбачають накопичення відходів, навпаки, багато зусиль прикладається для рекультивації та закриття існуючих полігонів депонування ТПВ [6].

З аналізу структурної схеми, що наведено на рис. 1.1, очевидно, що «спалювання» - найпростіший одноопераційний метод утилізації відходів. Цей метод було реалізовано в Україні, в 70-х...80-х роках минулого століття шляхом будівництва ряду сміттєспалювальних заводів в Києві, Дніпрі, Харкові та Симферополі. В результаті їх промислової експлуатації (досить недовгої, окрім київського), виникало багато проблем, в основному пов'язаних з шкідливим впливом на екологію та неможливістю налагодити стабільний режим роботи енергетичних котлоагрегатів.

У відносно сучасній сфері перероблення відходів виділяють три основні напрямки: термохімічні, фізико-хімічні та біохімічні. Виходячи з термінології, суть перших полягає в забезпеченні хімічних реакцій деструкції та перебудови шляхом підігріву до певного рівня температур, з присутністю (або без) допоміжних речовин, які називаються «агентами»; других – в екстрагуванні зі зміною агрегатного стану з залученням хімічно активних речовин; третіх – в бактеріологічному перетворенні відходів в групи речовин з певним цільовим призначенням.

Однією з беззаперечних умов, що обусловлюють перевагу того чи іншого способу перероблення відходів є універсальність корисного застосування результатів, отриманих в процесі перероблення. З структурної схеми (рис. 1.1) очевидно, що термохімічний спосіб дозволяє отримати три корисних цільових продукти: тверде паливо (яке ще називають «пірокарбон»), рідке паливо (узагальнююча назва якого рідке вуглеводневе синтетичне паливо), газоподібне паливо (або синтез-газ). Будь-яке з цих палив може бути використане через хімічну екзотермічну реакцію окислювання для отримання теплової або електричної енергії. Важливо, що такі корисні цільові продукти є прямим аналогом та

замінником природних викопних палив та придатні до еквівалентної заміни, з урахуванням наявної теплотворної здатності.

Склад ТПВ має дуже широку морфологію. Для аналітичних досліджень, як правило, використовують методи спрощення їх складу шляхом об'єднання в укрупнені групи [7] – див. Таблицю 1.1.

Таблиця 1.1 – Узагальнений склад муніципальних ТПВ

Вид відходів за укрупненими групами	Усереднений склад	
	від (% від загальної маси)	до (% від загальної маси)
Папір	21	65
Харчові відходи	10	50
Метал	0	10
Дерево	0	5
Текстиль	1	7
Полімерні матеріали	3	15
Скло	1	10
Некласифіковані елементи	1	20
Дрібний відсів	3	25

Групи відходів, які стабільно користуються попитом в якості вторинної сировини це папір (частково), метал, скло, полімерні матеріали (частково).

Групи відходів, які не знаходять повного застосування в якості вторинної сировини і, в умовах України, депонуються на полігонах для ТПВ (в найкращому випадку) це полімерні матеріали (частково), відсів та некласифіковані елементи. І саме проблема повної та безпечної утилізації цього «непотрібу», частина якого безсумнівно відноситься до ВДЕ, є основним об'єктом досліджень автора.

Беручи до уваги актуальність в світовій енергетичній сфері питань пошуку відновлюваних альтернативних джерел енергії, багато дослідницьких установ і організацій приділяють пильну увагу до пошуку та розробці ефективних технологій отримання енергоносіїв з відходів.

Для розуміння потенціалу (енергетичного і не тільки) об'єкта досліджень, треба розуміти обсяги утворень.

Достовірні дані щодо обсягів утворення відходів, їх морфологічного складу, кількості перероблених та захоронених відходів повинні розміщуватись в офіційних джерелах згідно рекомендацій [8].

На практиці в Україні (по областях) такі дані, як правило, носять фрагментарний характер, що не дозволяє покласти їх в основу аналізу. Тому, для аналітичного дослідження автор приймав за основу дані з європейських іноземних джерел.

Наведений на схемі (рис. 1.2.) розподіл відображає середній морфологічний склад відходів для Середнього і Східного регіонів Європи. Слід зауважити, що кількісні та якісні характеристики побутових відходів не є постійними та залежать від джерел їх утворення, клімату та пори року [9].

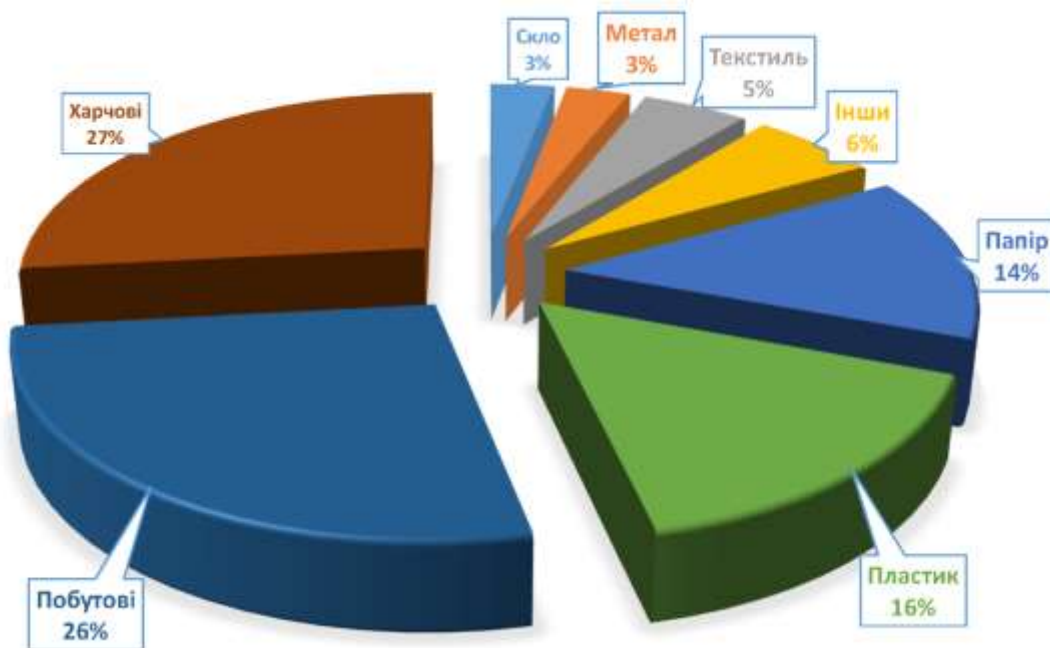


Рис. 1.2 - Схема середнього морфологічного розподілу відходів

В своєму дослідженні автори наводять актуальну інформацію щодо складу основних полімерних матеріалів в складі ТПВ. З точки зору енергетичного використання цікавість представляють наступні групи: пластики (15 %), папір (14

%), текстиль (5 %), частково – відходи продуктів харчування, змішані групи та інші відходи (27 %).

1.2 Виділення груп вуглеводневмісних відходів, які формують ВДЕ

У відповідності до основної мети роботи, для подальшого аналізу були прийняті такі групи, як пластики (або «штучні полімери»), папір (або «природні полімери»), відходи мастил (рідкі вуглеводневмісні речовини за спеціальними властивостями з групи «інші відходи»).

1.2.1 Відходи пластиків (штучні полімери)

Сьогодення характеризується як епоха полімерів. Полімери сьогодні чинять істотний прагматичний вплив на повсякденне життя людини [10].

У відповідності з сучасною світовою тенденцією, орієнтовно половина пластиків є такими, що швидко розкладаються в природніх умовах, та за версією виробників не завдають шкоди навколишньому природному середовищу. З урахуванням багатьох досліджень груп вчених Європейських установ [11], сформовано балансовий розподіл пластиків, що наведено на рис. 1.3.

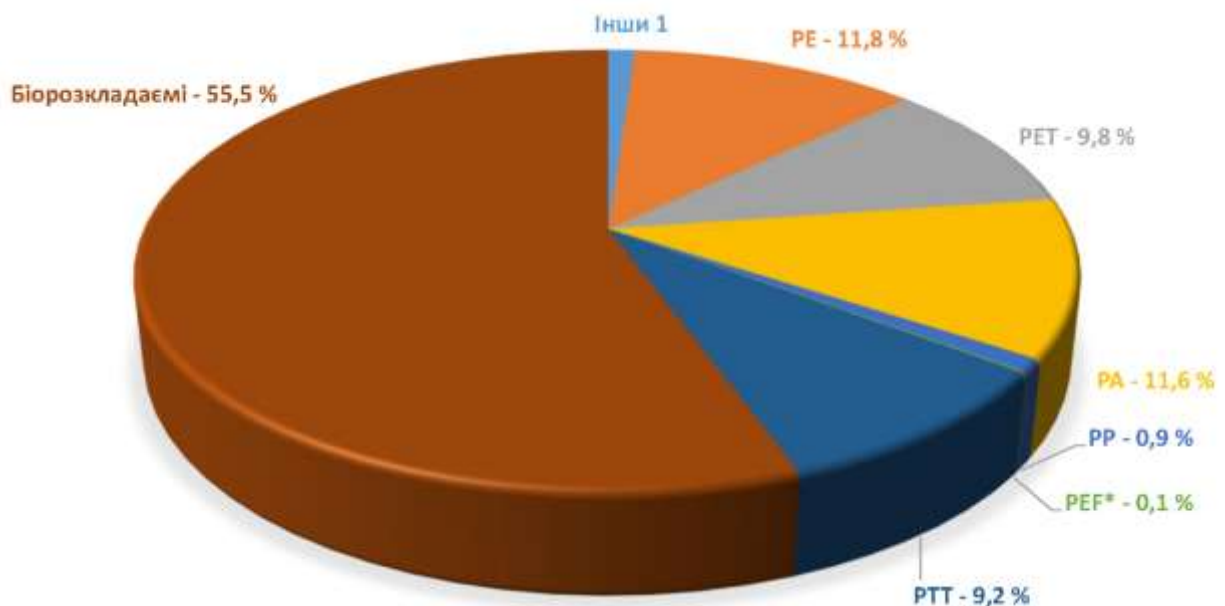


Рис. 1.3 - Балансовий розподіл пластиків за ознакою біорозкладання

Для подальшого розгляду виділяємо пластикові відходи, що не відносяться до біорозкладаємих, а саме: PE, PET, PA, PP, PEF, PTT. За даними чисельних досліджень, такі пластики є стійкими забруднювачами, які, з часом, потрапляють в продукти харчування, морські організми, питну воду, родючі шари почв тощо [11]. Пластики здійснюють комбіновану шкідливу дію для довкілля, значно пролонговану в часі [12-16]

На підставі сукупності даних досліджень, період повного розкладання пластиків в природних умовах перевищує 200 років.

У відповідності за даними Європейської служби зовнішніх справ [17], щорічно в Європі утворюється до 25 млн. тон пластиків. Сукупний відсоток рециклінга пластиків (30 %) – 7,5 млн. тон. Залишок не біорозкладаємого не товарного пластикового «непотрібу» складає в рік щонайменше 8,5 млн. тон. При цьому доля України складає не менш як 0,56 млн. тон за рік. Для довідки, виробництво 1 тони PET потребує 2,5 тони сирової нафти. Треба прийняти до уваги ще й накопичені пластикові відходи, які у відповідності з екологічним законодавством, мають бути утилізовані безпечно для навколишнього природного середовища.

Таким чином, оскільки пластики є енергетично-містким продуктом, що вироблено з нафтопродуктів або метанових груп, вони є цінним техногенним ресурсом, що відносяться до ВДЕ. Відходи з пластиків, що не відносяться до швидко біологічно-розкладаємих, щороку утворюються, в середньому, в кількості 14 кг на кожного жителя України. З урахуванням накопичених відходів, ця цифра в рази більша. Загалом, мінімальна оцінка приросту пластикового непотрібу, що не є таким, що швидко біорозкладається, становить 200 тис. тон за рік.

1.2.2 Відходи мастил

Окрему групу промислових та муніципальних відходів являють собою відходи мастил (моторних, трансмісійних тощо) – надалі - ВМ.

При виготовленні первинних мастил використовуються нафтопродукти та присадки різних типів. У відповідності з діючими положеннями Екологічного законодавства України, 50 % від імпортованого обсягу мастил повинно бути утилізовано на спеціалізованих підприємствах.

Як правило, ВМ являє собою суміш різних сортів та походжень з домішками води та твердих речовин. ВМ збирається, зберігається та транспортується в залізничних, авто-цистернах та в кубових ємностях. Для безпечної і екологічної утилізації ВМ проведено дослідження та запропоновано технології середньотемпературного піролізу [18]. Однак, актуальним питанням залишилась перевірка ефективності сумісної утилізації ВМ та полімерів різних типів.

Мастило – узагальнююча назва ряду хімічних речовин та їх сумішей, що в нормальному стані не розчиняються у воді. Моторні мастила розділяють на три загальні групи: мінеральні, синтетичні і напівсинтетичні.

Мінеральні (нафтові) мастила – рідкі суміші висококиплячих вуглеводнів. В основному, це продукти нафтоперероблення.

Синтетичні мастила – сучасна альтернатива мінеральним, що мають ряд переваг за рахунок більшої ефективності роботи та довшому терміну експлуатації. Синтетичні мастила отримують з різних сумішей вуглеводневої сировини. Найбільше застосування знайшли в системах змащування та охолодження автомобільного транспорту.

Напівсинтетичні мастила – відповідно – збалансована суміш, з урахуванням досягнення кращого співвідношення ціни та якісних експлуатаційних характеристик.

Мастила мають в своєму складі певні групи присадок. Хімічний склад присадок не розголошується підприємствами – виготовлювачами мастил. Присадки покращують експлуатаційні характеристики, але можуть вміщувати ряд токсичних речовин.

У відповідності до Міжнародної класифікації, відходи мастил відносяться до небезпечних. До методів та технологій поводження з відходами мастил застосовуються відповідні вимоги [19].

Різновидності мастил по сферах застосування

Моторні мастила – мастила, що застосовують для змащування роторних та поршневих двигунів внутрішнього згорання. Діляться на бензинові, дизельні та універсальні.

Відходи дизельного мастила мають в своєму складі сажу (за причиною неповного згорання палива). Утворена в результаті вуглецево-масляниста суспензія є токсичною для навколишнього середовища і людини.

Гідравлічні мастила – робочі рідини гідравлічних систем керування та приводів механізмів. До якості гідравлічних мастил висуваються вимоги щодо інертності, в'язкості, сплошності, стискаємості, випаровуємості, теплового розширення, газорозчинності тощо.

Індустріальні мастила – дистиллятні нафтові мастила низької та середньої в'язкості. Вони використовуються для змащування станків, текстильних машин, вентиляторів, компресорів тощо.

Трансмiсійні мастила – рідини для змащування вузлів тертя різних машин, приводів, коробок передач. Оскільки вони працюють у важких умовах, мають в своєму складі велику кількість присадок, що при довгій експлуатації можуть змінювати свої характеристики. Відходи таких мастил також включають дрібні часточки металів.

Авіаційні мастила – рідини змащування та охолодження авіаційних роторних, турбовинтових та турбореактивних двигунів. В складі відходів таких мастил присутні вуглеводневі, вода, фосфор, цинк, кальцій та механічні домішки.

Трансформаторні мастила – застосовувались до кінця 80-х років минулого століття в якості діелектричних рідин для електрообладнання (трансформатори та конденсатори). В складі таких мастил присутні високотоксичні хлор- та

фторорганічні речовини, за рахунок чого відходи таких мастил є речовинами першого класу небезпеки і вимагають окремих специфічних вимог щодо утилізації.

Щорічно, в Світі споживається біля 50 млн. тон мастил, з них біля 25 % використовуються повторно (регенеруються), утилізуються або термічно знешкоджуються [18]. Більша частина – потрапляє в навколишнє середовище, засмічуючи ґрунти, води, водоймища, що періодично призводить до локальних екологічних катастроф.

В той же час, в ЄС з 2000 р. працює система утилізаційних зборів, кошти від яких спрямовуються на розвиток технологій перероблення та утилізації відходів мастил. Поводження з відходами мастил регламентовано рядом директив ЄС [20]. В Україні, на жаль, поки що не проводилось системних досліджень щодо обороту мастил будь-яких типів, окрім реалізованої в 2000-2010 програми ЮНІДО щодо знешкодження поліхлорованих біфенілів та діфенілів в складі трансформаторних та конденсаторних мастил.

Таким чином, з вищенаведеного слідує, що відходи мастил потребують контрольованого поводження як такі речовини, що можуть здійснювати значний вплив на навколишнє середовище. Ці відходи є похідними продуктами з нафти або інших природніх вуглеводнів і беззаперечно, на рівні з пластиками, відносяться до ВДЕ.

Орієнтовний потенційний збір відходів мастил, що у відповідності до Державного класифікатору відходів відносяться до небезпечних, на першому етапі, може бути прив'язаний до кількості офіційно зареєстрованих автомобілів і складає до 35...40 тис. тон за рік.

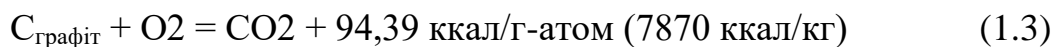
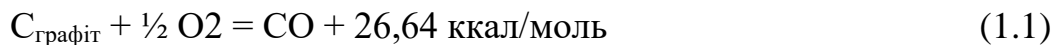
1.2.3 Відходи паперу (природні полімери)

Значну складову балансу відходів становлять відходи паперу, що являють собою природні полімери в чистому виді або в суміші зі штучними полімерами [21].

Відомі процеси газифікації відходів деревини [22] з ціллю отримання генераторного газу та технічного вуглецю.

Основним компонентом паперових відходів є целюлоза, що у хімічному відношенні є природним полімером β -D-глюкопіранози і має формулу $[C_6H_{10}O_5]_n$. Середній вміст целюлози у відходах 90 %. Крім того, у відходах містяться меламіно-формальдегідні смоли (терморективні олігомерні продукти поліконденсації меламіна з формальдегідом у присутності лужних і кислотних каталізаторів) – до 2 %. Інше в складі – малі домішки, крейда, фарбники.

Якщо розглядати утилізацію 1000 тон паперових відходів - маємо орієнтовно 900 тон целюлози та 20 тон меламіно-формальдегідних смол. Ці з'єднання можуть при повному та частковому окисленні виділяти теплову енергію та синтез-газ за рахунок вуглецю та водню. Кількість чистого вуглецю на 1000 тон відходів складає 400 тон.



Тепловий ефект утворення окису з вуглецю та кисню набагато менше, ніж тепловий ефект подальшого окислювання CO до CO₂. [23] Це пояснюється тим, що для розривання зв'язків між атомами вуглецю в графіті необхідно витратити значну енергію. Тому, з величини енергії, що звільнюється при поєднанні атомів C та O в молекулу CO, віднімається (окрім енергії дисоціації для молекули O₂), значна теплота сублимації вуглецю, яка складає біля 140 ккал/г-атом.

Тепловий ефект від повного окиснення вуглецю до CO₂ з 1000 тон відходів складає 3 148 Гкал [23]. З урахуванням ККД теплового агрегату на рівні 90 %, дійсний тепловий ефект буде складати 2 833 Гкал.

При газифікації цієї ж кількості відходів, отримаємо біля 715 тон окису вуглецю [23], що при повному окислюванні дасть тепловий ефект 2 145 Гкал.

За результатами проведених досліджень [24] показано, що найбільш доцільне застосування цієї групи відходів – «графітізація» та подальше використання в якості вуглецевої складової різних технологічних процесів, від виробництва гумово-технічних виробів до виробництва металургійних флюсів та шихт.

1.3 Визначення перспективних способів поводження з вуглеводневмісними відходами

Беручи до уваги наведені вище дані щодо структури існуючих способів утилізації ТПВ (рис. 1.1.), автором виділені термохімічні і спалювання (яке, по своїй суті також є термохімічним).

Враховуючи особливості хімічного та морфологічного складу, характеристик цільових продуктів та наявному досвіду практичного застосування, було запропоновано перелік основних способів поводження з вуглеводневмісними відходами (рис. 1.4.)

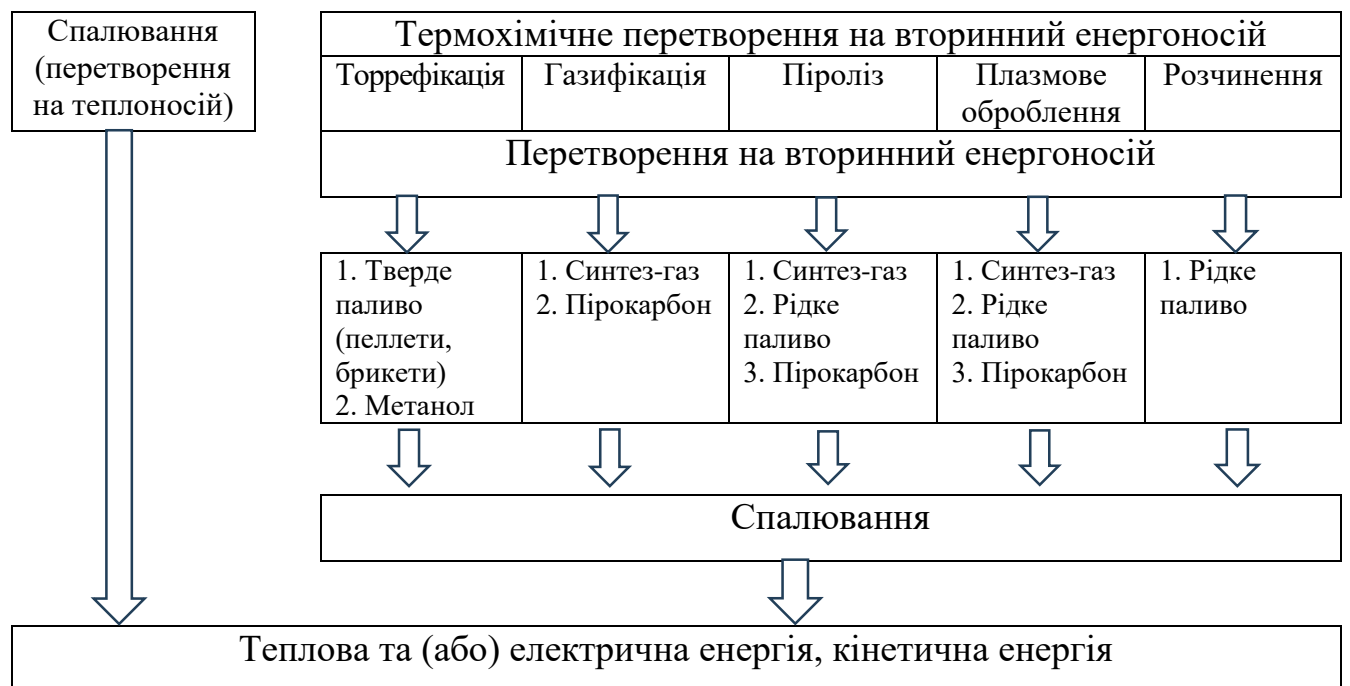


Рис. 1.4 – Структурна схема основних способів поводження з вуглеводневмісними відходами

Нижче наведений порівняльний аналіз вищезначених способів поводження.

1.3.1 Спалювання відходів

Найбільш розповсюджений спосіб утилізації відходів – спалювання. Як відмічалось раніше, з 60-х років в Європі були досить широко розповсюджені системи спалювання відходів в енергетичних котлах з різним ступенем механізації топочної камери. Іншим варіантом утилізації було спалювання в високотемпературних промислових печах, наприклад, в обертових печах обпалу цементу [25]. Результати незалежних досліджень екологічних компаній Західної Європи фактично вказує на підвищений ризик екологічної шкоди процесів спалювання ТПВ в цілому та полімерів зокрема [26]. Основна причина – надвисокий рівень забруднення шкідливими компонентами продуктів згоряння.

В джерелі [27] зазначено, що спалювання відходів, яке відбувається при високих температурах, супроводжується виділенням певної кількості енергії, що обумовлено в першу чергу морфологією відходів. Результатом спалювання відходів є утворення вуглекислого газу, водяних парів та золо-шлакової суміші. Крім того, в залежності від морфології відходів, можуть також утворюватися окиси сірки, азоту, а хлор може відновлюватися до парів соляної кислоти. До складу золо-шлакової суміш, як правило, входять метали, скло, шлаки, що включають продукти неповної деструкції органічних речовин тощо. Така золо-шлакова суміш потребує подальшої утилізації або захоронення на спеціальних полігонах.

Системи очищення продуктів згоряння.

Дрібнодисперсні частинки оксидів та карбонатів металів, разом з групою важких металів Pb, Cd, Hg, Zn тощо, що утворюються під час згоряння та входять до складу димових газів, що відходять, уловлюються у системах очищення. Як правило, використовують «мокру» систему очищення на основі барботажних апаратів або скрубєрів [28, 29].

Необхідно зазначити, що на сучасному світовому рівні техніки, в процесі термічного знешкодження відходів забезпечується практично повне їх руйнування зі знешкодженням в зоні реакції, що досягається за допомогою високих температур [30]. Навіть високотоксичні органічні сполуки з класу діоксинів і фуранів, перебуваючи в такій температурній зоні більше 2-х секунд, руйнуються більше ніж на 90 %.

Однак, будь-який термічний процес знешкодження потербує процедури охолодження димових газів. При охолодженні відбувається рекомбінація продуктів повної деструкції з утворенням первинних діоксинів і фуранів. Така зворотня реакція відбувається в температурному інтервалі 350...560 °C [31]. Для очищення таких димових газів використовують рукавні фільтри спеціального призначення, які включають триступеневу систему очищення.

Як зазначено вище, очищення димових газів сміттеспалювальних заводів є першочерговою задачею екологічно безпечної їх роботи.

Необхідно відмітити, що при високій культурі системи збирання, зберігання та сортування відходів, забезпеченні стабілізованого середнього складу відходів, що подаються на спалювання, енергетичні комплекси спалювання муніципальних відходів мають високу надійність та ефективність, наприклад сміттеспалювальний завод в центрі м. Відень. Перевага віддається механізованим високоефективним системам типу «топка-решітка», наприклад компанії «Martin GmbH» зі зворотним по відношенню до матеріалу, що переміщується, газовим потоком, який використовується для спалювання вологих відходів з низькою калорійністю - близько 1700 ккал/кг [32].

В роботі [33] зацентровано увагу, що, використовуючи існуючі, стандартні методи термічного знешкодження полімерів – спалювання в спеціальних установках – значно збільшується навантаження на пило- та газозловлююче обладнання.

Процес горіння не є нейтральним для навколишнього середовища і пов'язаний з виділенням пилу, сполук сірки та азоту, а також діоксинів і фуранів. Тому спалювальні

установки повинні бути обладнані рядом пристроїв для очищення відпрацьованих газів. Особливу увагу слід загострити на прямому процесі отримання корисної енергії з біомаси – спалюванні. Незалежно від обладнання, на нього впливають фізичні та хімічні процеси. Умовою економічної та технічної правильності спалювання є підтримання оптимальної паливної суміші за складом та якістю. В роботі [34] надано огляд технології знешкодження полімерів в складі інфікованих медичних відходів. В якості рішення з енергоефективності запропоновано здійснювати рекуперативний підігрів повітря спалювання та компонентів термічної деструкції. Таке рішення може в деякій мірі скоротити витрати енергії на процес, але може приводити до завчасного розплавлення і, відповідно, завчасного початку процесу газифікації полімерів (в камері попереднього підігріву).

Переваги та недоліки утилізації відходів методом спалювання наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – переваги і недоліки методу спалювання

Переваги	Недоліки
Можливість реалізації об'єктів великої потужності (в масштабах міста, регіонального центру тощо)	Необхідність поглибленого сортування відходів для запобігання потрапляння на спалювання галогенують речовин
Централізоване вироблення теплової та електричної енергії	Висока залежність від споживання енергоносіїв. Необхідність в наявності природних видів палив (природного газу, мазуту тощо)
Забезпечення енергією споживачів безпосередньо в анклаві утворення відходів	Вплив «сезонності» складу та вологості відходів на теплотворну здатність
Невеликі питомі транспортні витрати	Необхідність в наявності великих промислових майданчиків для збирання, заготівлі, сортування, відвалів для золошлакової в межах населених пунктів
Локалізація джерел викидів в навколишнє середовище (і, відповідно, систем очищення)	Можливість залпових викидів забруднень при зміні режимів роботи, складу відходів, виходу з ладу систем пило-газоочищення. Підвищені вимоги до систем ПГОУ. Відсутність технічної можливості гарантованого недопущення викидів токсичних речовин. Наявність важких металів в складі золо-шлакової суміші

1.3.2 Газифікація

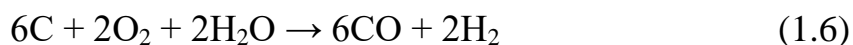
Газифікація — це ендотермічний високотемпературний термохімічний процес взаємодії органічних відходів, разом із відходами, наприклад, деревообробної промисловості. В процесі газифікації використовуються з газифікуючі агенти: кисень/повітря, водяна пара, вуглекислий газ або їх суміші. Рівні температур процесу - 1100...1300 °С. В результаті процесу отримують генераторний або синтез-газ (CO + H₂) [35]. Склад і кількість продуктів термічної газифікації органічних відходів залежить від їх органічної природи (пластики, органічні синтетичні та натуральні відходи, деревина, тощо), температури, довготривалості та відповідного апаратурного оформлення процесу.

Необхідно зазначити, що процес газифікації потребує постійного нагрівання та чіткого підтримування температурного діапазону на кожній стадії процесу. В іншому випадку процес буде нестабільним. Початок розкладання органічних відходів без доступу кисню повітря в температурному інтервалі 250...275 °С та 275...450 °С супроводжується утворенням оксидів CO, CO₂ та органічних речовин з малою молекулярною масою — CH₄, CH₃OH, інші вуглеводні. В процесі карбонізації продуктів розкладу в температурному інтервалі 450...550 °С відбувається відділення летких органічних та неорганічних речовин від карбону.

Головні реакції відновлення за температури ~ 800 °С з утворенням кінцевого синтез-газу рівняннями



Підсумувавши рівняння (1.4)—(1.5), отримуємо загальне рівняння газифікації відходів, що відбувається за стехіометричної недостатчі окислювача O₂:



Ітогом застосування даної технології газифікації є т.з. синтез-газ (або генераторний газ) з середньою калорійністю 4,5...9,0 тис. кДж/нм³ та твердий залишок, що включає певну кількість графітованого вугілля. Процес не передбачає

отримання рідкої паливної фази. Повнота процесу термічної деструкції в літературних джерелах не наведена.

Відомий спосіб газифікації вугілля у псевдозрідженому шарі "Процес Вінклера" [36], за допомогою якого здійснюється процес газифікації подрібненого твердого палива у псевдозрідженому шарі на парокисневому, або пароповітряному дутті. Спосіб газифікації одноступеневий, який добре зарекомендував себе під час газифікації бурого та інших «тощих» сортів вугілля.

В більш сучасному виконанні, використовується спосіб газифікації подрібненого вугілля, або сумішей вугілля з відходами рослинного походження, який полягає у попередньому підсушуванні та напівкоксуванні з подальшою газифікацією гарячого напівкоксу на паро-кисневому, або паро-повітряному дутті і очищенням генераторного газу від частинок коксу і золи [37].

Ще одним з перспективних напрямків є газифікація вуглеводневмісних відходів в надкритичній воді [38]. Згідно з літературними даними, газифікація в надкритичній воді викликала великий інтерес в останні роки завдяки своїм численним перевагам, наприклад, пригніченню утворення смол і коксу і тому факту, що газоподібний продукт є дуже чистим (без NO_x і SO_x утворюється в реакторі газифікації типу SCWG), а концентрація CO, за необхідності, дуже низька, особливо з каталізатором для посилення реакції конверсії вода-газ. Газифікація надкритичною водою є прямим шляхом формування таких газів, як водень (H_2), окису вуглецю (CO), двоокису вуглецю (CO_2), метану (CH_4) та легких вуглеводнів ($\text{C}_2\text{-C}_3$) без утворення вуглецевих залишків.

Після відокремлення газів від води виходить синтезований газ, який знаходиться під високим тиском і придатний для подальших застосувань.

Кінетична схема реакції дуже складна: вона містить різні етапи з утворенням широкого спектра проміжних сполук через механізм, якому сприяють радикали. Як орієнтир можна прийняти механізм реакції, який містить реакцію перетворення вуглеводнів такого типу:



та водно-газову перехідну фазу, що дозволяє перетворювати окис вуглецю у водень:



та, нарешті, фазу метанування, яка дає можливість перетворення водню на метан:



Наведена технологія є достатньо цікавою, але для її реалізації потрібен комплекс високовартісних заходів. Також, при застосуванні такої технології, підвищуються умови заходів безпеки (за причиною знаходження в елементах обладнання таких газів, як водень під високим тиском). При всіх позитивних аспектах з точки зору чистоти отриманого газового продукту, реактори газифікації SCWG поки що широкого розповсюдження не мають.

В роботі [39] досліджено триступеневу систему когазифікації полімерів із ТПВ разом з високолужним вугіллям. Вміст смоли контролювався до 11,3 мг/нм³, а HCl – до 17,6 мг/нм³. Нижня теплотворна здатність досягає 12,2 МДж/нм³, що відповідає умовам впускного газу для двигунів внутрішнього згорання. Дослідники прийшли до висновку, що високоякісний синтетичний газ можна виробляти зі сталим виходом 1,57 нм³/кг у триступінчастому газифікаторі завдяки дихлоруванню та каталітичному крекінгу смол високолужного вугілля за низьких його витрат.

Важливо зазначити, що процеси газифікації, які адаптовані і підходять для вугілля не повністю і не завжди дають позитивні результати по відношенню до полімерів. Саме тому, з точки зору автору, слід приділяти увагу теоретичним і практичним дослідженням процесів термодинаміки термічної деструкції пластиків, що, в більшості випадків, являють собою суміш поліетиленів і поліпропіленів з невеликим домішком інших включень.

Показовий порівняльний аналіз окремого та сумісного розкладання поліетилену та поліпропілену наведено в дослідженні [40]. Автори, розглядаючи суміш поліетилену та поліпропілену дійшли висновку, що найвищий вихід синтез-газу може бути отриманий при використанні чистого поліетилену. Це обумовлено, зокрема, тим, що вміст водню і вуглецю в поліетилені вищий, ніж у поліпропілені. За думкою автора роботи, наведені в [40] данні в незалежності від співвідношення ПЕ та ПП (криві термічного розкладання) мають схожий характер. Це говорить про наступне: при дослідженні процесів термічної деструкції різних пластиків, в спрощеному варіанті, можливо приймати за основу термодинаміку термічної деструкції ПЕ.

Огляд сучасних технологій, методів і стратегій виробництва, характеристики та застосування синтез-палива наведено в [41, 42]. Автори підкреслюють важливість дослідження складів синтез-газів, отриманих з відходів та впливу на їх склад параметрів роботи камер газифікації, умов роботи та рівнів температур.

Газифікація відходів мастил.

З відходів мастил отримують газоподібне паливо (синтез-газ) шляхом газифікації [43]. Перед газифікацією необхідно проводити енергомістке попереднє очищення ВМ від поліхлорованих з'єднань. Орієнтовний склад синтез газу при такому процесі:

H_225 %;

CO20 %;

CH_411 %.

Необхідно зауважити, що завданням вищенаведених досліджень була максимально повна газифікація, тому розглядався рівень температур від 650 до 1100 °С. Подальші дослідження спрямовані на технології отримання горючих вуглеводневих рідин.

Газифікація відходів полімерів в псевдозрідженому шарі за наявності певних каталізаторів реакції зустрічається в багатьох джерелах [44, 45]. Такі процеси реалізовані в Германії, США, Японії.

Технології, за якими отримують, окрім газової, рідкі фракції вуглеводнів, в основному передбачають рівень температур термічної деструкції до 650 °С. Це - низько- і середньотемпературний піроліз . В таблиці 1.3. наведені основні переваги та недоліки газифікації як процесу термохімічної деструкції відходів.

Таблиця 1.3 переваги і недоліки методу газифікації

Переваги	Недоліки
Можливість отримання альтернативного газоподібного палива прогнозованого складу і калорійності	Можливість отримання тільки двох продуктів – «синтез-газ» та пірокарбон в складі зола-шлакової суміші
Сумісна утилізація різних груп відходів (полімери, целюлоза, деревина)	Високотемпературний процес газифікації накладає підвищені вимоги до конструкційних матеріалів реакторів газифікації та робочих камер
Технології високотемпературної газифікації не призводять до утворення небезпечних хлорорганічних речовин	В состав «синтез-газу» можуть входити пари кислот (вугільної, сірчаної тощо), які при охолодженні конденсуються та призводять до руйнувань елементів газопроводів
Можливість будівництва достатньо крупних промислових центрів утилізації з використанням отриманого газу в промислових процесах	Система чутлива до зміни морфологічного складу сировини, що подається
Для спалювання «синтез-газу» можуть бути використані стандартні газопальникові пристрої (наприклад такі, що використовуються для спалювання коксового або коксо-доменного газу)	Газифікація потребує участі в процесі т.з. агентів газифікації (водяна пара, кисень) та стабілізаційного середовища (вугілля, біомаса), що додає необхідність в системах підготування і забезпечення процесу необхідними речовинами

1.3.3 Піроліз

Піроліз в широкому сенсі - це термохімічна деструкція/конверсія твердих або рідких відходів різного походження при визначених рівнях температур (350...550

°С, 750...800 °С, 900...1200 °С), незначному надлишковому тиску в інертному середовищі. Різні температурні діапазони обумовлені апаратним виконанням обладнання, в залежності від пріоритету на отримання максимальної кількості цільового вторинного енергоресурсу: газової складової (до 70 %), синтез-нафти (вихід до 80 % від маси сухої сировини) та пірокарбону (до 35 %).

З хімічної точки зору низькотемпературний піроліз (350...550 °С), наприклад вторинних полімерів (PE, PET, PA, PP, PEVD, PTT) відбувається за класичними реакціями розкладання, супроводжується значним зменшенням молекулярної маси полімерів та утворенням газової суміші, синтез-нафти та пірокарбону [36].

В результаті процесу утилізації відходів методом піролізу отримують цінні вторинні енергоресурси:

- піролізний синтез-газ газ теплотворна здатність якого складає 5,0...24,0 мДж/м³;
- рідке синтетичне вуглеводне паливо, теплотворна здатність якого складає 32,0...42,0 мДж/м³;
- твердий залишок, в складі якого до 50 % пірокарбона, теплотворна здатність якого складає 6,0...8,0 мДж/м³.

Відомі технології низькотемпературного піролізу вуглеводневмісних відходів основних груп, а саме: відходи шин пневматичних, відходи некласифіковані від ліній сортування ТПВ, відходи виробництва пластикової упаковки, пластикові відходи картонно-паперових комбінатів [47].

Сьогодення України характеризується досить широким розвитком підприємств вторинної переробки, в першу чергу, шин пневматичних [48]. При утилізації цілих зношених шин сучасні технології використовують ретортні піролізні реактори, які здійснюють роботу в циклічному режимі. Такі методи призводять до енергетичних втрат при кожному процесі «нагрівання-охолодження» та до викидів шкідливих речовин в навколишнє природне середовище при завантаженні-розвантаженні, чищенні, технічному обслуговуванні реторт. Аналіз

піролізних технологій утилізації гумових відходів показує, що існуючі установки, як правило, завантажуються подрібненою сировиною, що потребує додаткового обладнання, проведення додаткових технологічних операцій та енергетичних витрат [49].

Особливістю процесу піролізу вуглеводневмісних відходів в ретортних установках є винос в конденсаційні зони і апарати т.з. «важких» високомолекулярних структур, що не пройшли до кінця процес термічної деструкції. Ряд технологій пропонує застосування багатоконтурної циркуляційної системи, що повертає важкі сконденсовані продукти піролізу до реактора, за рахунок контурів охолодження. В результаті такого процесу утилізації утворюється високоенергетичний піролізний газ та низькомолекулярне рідке паливо [50]. Цей процес отримав назву «багатоконтурний циркуляційний піроліз».

Окремі пошукові роботи були проведені автором в напрямку визначення оптимальних засобів термічної утилізації методом піролізу різноманітних груп відходів, що утворюються в медичних закладах [51]. Тут калорійність різних груп відходів взаємно компенсується всередині реакційної камери (волога з рідких відходів випаровується за рахунок використання частини енергії синтез-газу з полімерів). З урахуванням взаємної компенсації ендотермічних реакцій ендотермічними, вся енергетична складова використовується на процедуру термічного знешкодження.

Звичайно, з екологічної точки зору, перспективним є низькотемпературний піроліз ретельно сортованої полімерної вторинної сировини, яка не має у своєму складі атомів галогенів (F, Cl, Br). Низький температурний інтервал (350...490 °C) а також відсутність кисню повітря унеможливають утворення високотоксичних речовин з класу фуранів та діоксинів, що значно здешевлює технологію їх переробки за відсутності потреби додаткового очищення піролізних газів багатоконпонентними та енергозатратними системами пило-газоочищення.

Зменшити час піролізу та температурний інтервал хімічних перетворень можна використанням селективних каталізаторів процесу [52].

Підвищення температури у піролізері до температури > 800 °C змінює процес піролізу на «класичну» або «плазмову» (900...1200 °C) газифікацію відходів. Якщо проводити такі процеси у спеціальному піролізері шахтного типу, то процес газифікації буде відбуватися за двостадійною схемою. На першій стадії напівкокс з робочої камери піролізера надходить до технологічної топки, у якій за рахунок часткового спалювання у адіабатичному режимі пилогазовий потік нагрівається до температури 1300 °C. В топку подається кисень повітря і водяна пара. Потім в циклоні розжарені тверді частинки золи та коксу, як рухомий теплоносії, надходять до камери термічного піролізу. Пилогазовий потік з циклона подається на другу стадію термоокислювального піролізу, де повністю згорає за рахунок подачі додаткового кисню. Як бачимо, за своїм хімізмом це «класичний» метод газифікації, який проходить лише в піролізній камері.

Резюмуючи наявний світовий досвід [53] щодо методів та технологій піролізної утилізації відходів, були зроблені такі основні висновки:

- при піролізі існує поєднання в єдиний технологічний ланцюжок процесів газифікації при наявності початкового інертного газового середовища та процесів термічної деструкції при відсутності окислювача;

- апаратна реалізація піролізних процесів може компоноватись в технологічні комплекси повної утилізації муніципальних та промислових вуглеводневмісних відходів.

В таблиці 1.4. наведені дані щодо переваг та наявних недоліків способу термохімічного перероблення відходів – піролізу.

Таблиця 1.4 – Переваги і недоліки утилізації методом піролізу

Переваги	Недоліки
Отримання в результаті процесу трьох цільових альтернативних паливних продуктів	Наявність на початковій стадії процесу утворення паро-газової суміші т.з. «піролізної води», що потребує утилізації
Можливість організації дрібнотонажних локальних переробних компаній	Можливість «парафінізації» систем зливу та накопичення рідкої сконденсованої фракції
Проведення процесів при низькому рівні температур, що дозволяє використовувати звичайні нелеговані сталі для виготовлення реторт	Організаційно важко організувати безперервний процес піролізу відходів з реакторами постійної дії
Можливість, шляхом зміни рівня температур процесу, отримання заданої кількості рідкого палива або газоподібного палива	Наявність продуктів неповної термічної деструкції відходів в складі золошлакової суміші в певних конструкціях апаратів
Нема необхідності використовувати для процесу допоміжних палив, рачовин, окрім малих добавок каталізаторів реакції	Надлишковий тиск, що утворюється в процесі газифікації, високі вимоги до місць ущільнення, фланцевих з'єднань, сальників-ущільнювачів рухомих з'єднань

1.3.4 Плазмове оброблення

При плазмовому обробленні реакційна камера з певним об'ємом відходів піддається впливу плазми. Найбільш розповсюджені – пароплазмові технології утилізації вуглецевмісних відходів [54]. При цьому, для створення робочої атмосфери використовують процес горіння вуглеводневого газу з наведенням електричної напруги в високотемпературній зоні. В залежності від рівня температур та апаратного виконання, виділяють нижченаведені термічні плазмові процеси:

Плазмова газифікація

Плазмова технологія є повною альтернативою іншим способам спалювання або термічної деструкції. Складні важкі молекули речовин при цьому переводяться

(розкладаються) в елементарні за умов надвисоких температур (~ 5000 °C) та відсутності вільного кисню. Струмінь плазми здатен зруйнувати будь-які органічні та біологічні матеріали, знешкодити високотоксичні речовини, перевести в газоподібний стан тугоплавкі неорганічні сполуки. При цьому значно скорочується обсяг зольного залишку.

В процесі плазмової газифікації забезпечується екологічно чистий процес перероблення відходів, при цьому не утворюються вторинні забруднювачі – смоли, діоксини, аерозолі тощо. З матеріалів вилучається увесь вуглець (на відміну від інших процесів термічної деструкції, при яких твердий залишок вміщує до 50 % вуглецю). В процесі плазмової газифікації забезпечується найвищий рівень очищення матеріалів, що обробляються – близько 99,99 %. Відношення ваги золошлакової суміші до ваги відходів, що завантажуються, складає близько 400:1. Це є максимальним показником для процесів термічної деструкції.

Основним цінним продуктом (результатом) плазмової газифікації відходів є відносно висококалорійний синтез-газ в складі CO і H_2 з калорійністю 8...10 МДж/нм³. За рахунок того, що отриманий синтез-газ являється чистим, без домішок, продуктом, на його основі можуть вироблятися якісні синтетичні рідкі палива. При спалюванні в газових турбінах – виробляється електроенергія. Неорганічні складові відходів утворюють інертний розплав. Після його грануляції можливе висористання у виробництві будівельних матеріалів. Металічні складові можуть вилучатись із золи відомими методами та використовуватись в металургії. При плазмовій обробці можливе виділення хімічно-чистих металів.

Пароплазмовий процес

Пароплазмовий процес був розроблений спеціально для безпечної та повної утилізації медичних, органічних, біоорганічних (окрім радіоактивних) та інших небезпечних відходів, включаючи високотоксичні речовини. Процес розроблено на базі відомих технологій плазмової газифікації [55]. Процес має ряд переваг в порівнянні з класичним процесом плазмової газифікації, зокрема, менший рівень

температур в зоні реакції при достатній ефективності процесу. В результаті пароплазмової утилізації отримують синтез-газ та зольний залишок. Глибина перероблення органічної складової відходів сягає при цьому $\sim 100\%$. Також, в результаті процесу паро-плазмової переробки, відсутні викиди продуктів ароматичного ряду, формальдегідів, сірчаного ангідриду тощо.

Паро-плазмовий процес забезпечує концентраційну рівномірність всього робочого об'єму. В період обробки, всі елементи твердої, рідкої та газоподібної фази знаходяться в єдиних термодинамічних умовах. Це уможливорює гарантовану переробку матеріалів всього об'єму реактору. Процес нечутливий до початкової вологості відходів, що обробляються (відносна вологість може бути до 100%). В процесі обробки зв'язуються та легко видаляються такі компоненти пластиків, як хлор, фтор, сірка тощо.

Провідні компанії, що забезпечують ринок технологіями і обладнанням для плазмової утилізації відходів, як правило, спеціалізуються й на інших способах утилізації. Наприклад, Westinghouse в США пропонує технологію виробництва електричної енергії із ТПВ шляхом плазмової газифікації, відому як Alter NRG "Westinghouse" process [56]. Плазмову обробку проходять відходи в суміші з деревинною щепкою в установці-реакторі псевдо-киплячого шару. При переробці 72 т за добу відходів в мережу віддається 1,6 МВт електроенергії промислової частоти. На іншому об'єкті впровадження з суміші ТПВ та біомаси виробляють рідке паливо (легку фракцію з характеристиками, близькими до дизельного пального та важку фракцію з характеристиками, близькими до нафти).

Технологія іншої компанії - PyroGenesis Inc. Канада [57] розрахована на термічне знешкодження таких відходів, як пластики несортвані, деревина, тканини, папір. Фактично, уявляє собою високошвидкісну камеру – реактор, де в турбулентному потоці, в зоні високотемпературної плазми, відбувається газифікація відходів з послідуєчим допалюванням в окислювальному середовищі.

Виділяється серед схожих технологія компанії InEnTec LLC, Швеція [58], що дозволяє отримувати водень з чистотою 99,99 % з ТПВ, подрібнених шин пневматичних, відходів деревини, інших промислових вуглеводневмісних відходів. Видатність по утилізації відходів складає до 2,5 тон за годину, що, за даними розробника, дозволяє отримувати вихід до 2000 нм³ водню.

За технологією компанії Європлазма, Франція [59] побудовано переробний завод-електростанція, потужністю до 55000 тон за рік відходів, що переробляються. Номенклатура відходів включає в себе різні вуглеводневмісні групи промислових і муніципальних відходів, в тому числі деревину та компостну біомасу. Порівняння недоліків та переваг процесу плазмової утилізації наведено в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – переваги і недоліки плазмової утилізації

Переваги	Недоліки
З екологічної точки зору – найбільш досконалий процес, що дозволяє отримати «нульові» показники по викидах CO та NO _x	Обладнання та процеси – високотехнологічні, потребують наявності кваліфікованого персоналу і високої культури обслуговування
Процес плазмової обробки дозволяє здійснювати повну деструкцію речовин до елементарних часток (C та H ₂), і з них «синтезувати» газоподібне та рідке паливо завданих параметрів	Наявність коштовного витратного матеріалу у вигляді насадок плазмотронів
За рахунок високої енергонапруженості, розмір реакторів досить компактний	Високі вимоги до захисних футерівок робочих камер плазмової обробки. Високі капіталовкладення в обладнання
В потоці плазми можуть бути знешкоджені високотоксичні, отруйні речовини, а також інфіковані, біологічні, бактеріологічні та інші небезпечні медичні відходи	Обмежена видатність обладнання по подачі відходів на утилізацію, що визначається високою електричної потужністю плазмотронів
Досить низька чутливість до вихідного складу відходів, що завантажуються	Залежність від вихідної вологості та калорійності відходів, що утилізуються з точки зору позитивності енергобалансу

1.3.5 Розчинення

Розчинення пластиків - достатньо екзотичний спосіб на сьогодні, але цей метод знайшов певне застосування в процесах утилізації електронного пластикового лома, коли основна ціль – виділити із пластикових корпусів і інших елементів велику кількість дрібних металевих деталей (в основному це – рідкоземельні або дорогоцінні метали).

Дослідження ефективності та побочних ефектів цих технологій наведені в результатах досліджень американських вчених з університету Іллінойс в Ербана-Шампейн [60]. Основною ціллю авторів було розробити та впровадити екологічно-сталой та енергоефективний процес вилучення вторинних матеріалів та альтернативних енергоносіїв з електронних та інших відходів. Процес було апробовано для різних змішаних типів пластиків, таких, як полікарбонат+поліамід і більш складних, як полікарбонат+поліамід+ акрилонітринбутадієн+стирол, поліметилметакрилат та інші. В якості розчинника, послідовно, використовувались дихлорметан та N-метил-2-піролідон. Для забезпечення повноти реакції, розчинення проводиться при нагріві до 170...190 °C. Для осадження використовується метанол. Після екстракції завданих технологією речовин, здійснюється звичайний процес піролізу залишків (50...57 % за масою від маси завантажених відходів) для отримання піролізного мастила – рідкого вуглеводневого палива. Розчинники спрямовуються на перегонку для відновлення властивостей та повторного використання. Втрати розчинників при цьому становлять 13...15 %.

В таблиці 1.6. наведені переваги та недоліки розчинення як методу утилізації.

Таблиця 1.6 - Переваги і недоліки розчинення

Переваги	Недоліки
Можливість ефективного перероблення електронного лому в вуглеводне рідке паливо з виділенням цінних металевих елементів	Використання в процесі високотоксичних речовин (кислот), підвищена небезпека для навколишнього середовища
Процес здійснюється при помірному рівню температур (до 190 °С)	Наявність високоагресивного середовища в реакційній камері
Комбінування процесу з іншими, зокрема з піролізом	Високі вимоги до попередньої підготовки відходів перед завантаженням
	Необхідність регенерації розчинників, частина яких при цьому безповоротно втрачається
	Необхідність використання метанолу

1.3.6 Торрефікація

Під торрефікацією розуміють процес отримання твердого біопалива з целюлозо- і лігніномісткої рослинної біомаси - такий як відходи лісозаготівлі, лісопиляння, деревообробки (порубкових залишків, паливна тріска, горбиль та інше) і відходів АПК. В результаті виробляються паливні елементи (брикетів, пеллет, гранул тощо). При цьому використовуються як штучні так і природні полімери. В якості зв'язуючих використовуються органічні речовини, які, як правило, мають калорійність схожу або більше за калорійність основної речовини.

Відомий технологічний процес, в якому торрефікацію тріски з використанням перегрітої водяної пари [61]. Спочатку вихідна сировина - тріска підсушується цим паром, а потім торрефікується протягом певного часу без доступу кисню в атмосфері перегрітої пари при температурі 220-250 °С. Така температура нижча межу початку карбонізації (піролізу) біомаси. При подібному режимі температурного впливу біомаса втрачає частину летючих речовин з низькою теплотворною здатністю, що призводить до підвищення цієї здатності у кінцевого

продукту - торрефікованої тріски. В результаті реалізації даної технології виробляється гідрофобний з низькою гігроскопічністю (вода, потрапляючи на продукт, стікає з нього, не потрапляючи всередину) матеріал високої енергетичної щільності, що забезпечує значну економію при транспортування і зберіганні. За оцінками розробників, споживчі характеристики такого палива близькі до характеристик кам'яного вугілля.

Процес торрефікації ще називають «м'яким піролізом». В роботі [62] наведено процес оброблення залишків харчових продуктів, а саме – кави після виварювання. Робочий тиск в цьому процесі підтримується атмосферний. Під час торрефікації лігноцелюлозні сполуки (складові відходів) - геміцелюлоза, целюлоза та лігнін - піддаються розкладанню, що призводить до відходу CO_2 та H_2O . Отже, у залишках торрефікованого виявляється зниження вмісту Н та О та збільшення вмісту С. Серед лігноцелюлозних сполук геміцелюлоза найбільше піддається деградації під час торрефікації.

Окрім установок і систем періодичної дії, деякі розробники намагалися реалізувати процес в торрефікаційному реакторі безперервної дії [63]. Суть процесу зводиться в тепловому обробленні матеріалу (тріски та відходів сільгоспдіяльності) у аналозі конвеєрної печі, в якій організовані послідовно зона підігріву (використовуються продукти згоряння, що відходять), зона термічного оброблення (обладнана пласкими нагрівальними елементами), зона охолодження (з подаванням інертного газу для охолодження, наприклад азоту). Продукти часткової газифікації підмішуються до основного палива і спалюються в зоні термічного оброблення.

В таблиці 1.7. наведені переваги та недоліки процесу торрефікації.

Таблиця 1.7 – Переваги та недоліки процесу торрефікації

Переваги	Недоліки
Можливість отримати висококалорійне тверде паливо як альтернативу вугіллю енергетичних сортів	Особливості процесу не дозволяють переробляти штучні полімери, пластики
Процес здійснюється за низької температури (до 250 °С), що дозволяє використовувати для обладнання звичайні конструкційні сталі	В процесі використовують допоміжні речовини (водяну пару)
В процесі розкладаються та видаляються органічні ароматичні сполуки	Високі вимоги для попереднього підготовлення (подрібнення) сировини перед обробленням
В процесі отримують високоякісну сировину для подальшого перероблення в метанол	Обладнання безперервної дії достатньо чутливо до зміни складу сировини
	Обмеження сфери застосування за причиною високих санітарних та екологічних вимог, оскільки пелети та паливні брикети використовують, як правило, в побутових топках

1.4 Вплив на навколишнє природне середовище процесів спалювання та перетворення на вторинний енергоносі

Будь-який термохімічний процес оброблення органічних речовин здійснює вплив на навколишнє природне середовище в кількісному і якісному аспектах, в залежності від складу речовин реакції, параметрів процесу і використанні (чи не використанні) кінцевих цільових продуктів процесу.

Як показано раніше за текстом, автором виділені дві групи відходів, що відносяться до ВДЕ, а саме: пластики, що не відносяться до біорозкладаємих - PE, PET, PA, PP, PEVD, PTT та відходи мастил. При проведенні процедур, що, у відповідності до Екологічного кодексу України, мають узагальнюючу назву

«оброблення» - збирання, зберігання, транспортування, утилізація, знешкодження, вищезазначені відходи можуть забруднюватись небезпечними або токсичними речовинами. Як правило, це хлор- або фторвмісні групи небезпечних відходів. Можливість такого забруднення повинна бути обов'язково врахована при виборі та впровадженні відповідних технологій.

В джерелі [64] виконано всебічний аналіз механізмів утворення шкідливих компонентів в продуктах згоряння та/або викидних газів після термохімічних процесів утилізації вуглеводневмісних відходів, в тому числі й небезпечних. Показано, що порушення нормативних значень показників роботи утилізаторів відходів призводить до викидів високотоксичних речовин: діоксинів, фуранів тощо. Це додатково підтверджує актуальність робіт по оптимізації та вдосконаленню процесів та обладнання утилізації відходів. Проблема виникає за причиною перехресного забруднення ВДЕ зі складу ТПВ хлорвмісними групами.

За даними практичних досліджень, найбільш серйозний фактор впливу діоксинів на здоров'я людей - їхній вплив на імунну систему. Навіть при мізерних концентраціях вони викликають придушення імунної системи і порушують здатність організму до адаптації в умовах зовнішнього середовища. Це призводить до різкого придушення розумової та фізичної працездатності [65, 66].

У дещо вищих концентраціях діоксини викликають мутагенний, тератогенний (народження дітей-виродків від уражених батьків) та ембріотоксичний ефекти, порушення життєдіяльності нервової системи, ураження печінки, стравоходу та ін [67].

Окрім можливості виділення діоксинів і фуранів, термохімічні процеси утилізації відходів призводять до виділення в атмосферу сірчаного ангідриду, формальдегіду, ацетальдегіду, стиролу, бензолу.

Забруднення важкими металами може відбуватись як за рахунок викидів аерозолей так і при захороненні золо-шлакової суміші, як залишку технологічної операції щодо утилізації.

Канцерогенний вплив на людину речовин, що утворюються при переробленні відходів, що в тих чи інших формах вміщують хлор, на сьогодні продовжує досліджуватись [68].

Тому дуже важливо на кожному етапі поводження з відходами вживати всіх необхідних (і обов'язкових з точки зору національних екологічних законів) заходів для контролю і унеможливлення впливу на навколишнє природне середовище, або вживати заходи щодо компенсації завданої шкоди.

Для визначення сукупного впливу факторів на навколишнє природне середовище (повітря, ґрунт, вода), обов'язково здійснюється розробка розділів проекту прив'язки ОВНС або ОВД, включно з розрахунками розсіювання шкідливих речовин. Аналіз остаточного впливу наведено в розділі 4 роботи.

1.5 Пальникові пристрої для обладнання спалювання та термохімічного перетворення на вторинний енергоносіє

В цій роботі пальники розглядаються з точки зору технологічного застосування, як інструменти для здійснення певного термотехнологічного процесу, а саме – утилізації відходів у відповідних агрегатах шляхом термічної деструкції.

За узагальнюючим формулюванням, пальником є спеціальний пристрій, що забезпечує повне та безпечно згоряння різних видів палив для забезпечення заданих параметрів, а саме - рівня температур та теплового навантаження [69].

Для здійснення узагальненого аналізу, запропоновано обмежитись системою «пальник – робоча камера агрегату (топка, камера згоряння)».

Під робочою камерою мається на увазі геометрично замкнутий об'ємний простір, в якому технологічними вимогами процесу задані певні умови (стаціонарні, квазістаціонарні, змінні за певним алгоритмом) – температурні, аеродинамічні, термохімічні, за інтенсивністю теплового потоку, різні співвідношення перелічених показників тощо.

Своєю роботою саме пальник забезпечує створення цих умов, одночасно на його роботу накладаються додаткові вимоги та обмеження, пов'язані, наприклад, з геометричною формою факелу (видимої частини, високотемпературної зони), якістю згоряння палива, яке може бути перемінного складу, в різному фізичному, агрегатному стані, перемінної початкової вологості та температури тощо.

Також останнім часом, в зв'язку з гармонізацією екологічного законодавства України та ЄС із введенням вимог до якості роботи теплових агрегатів з точки зору питомих показників забруднюючих речовин, що утворюються, вводяться додаткові вимоги та обмеження з урахуванням [70].

Таким чином, надалі, пальник розглядатиметься як основна складова сучасного термотехнологічного комплексу знешкодження відходів, що повинна забезпечити стаке ведення паливовикористовуючого процесу утилізації відходів, максимально повного і безпечного до навколишнього природного середовища.

В якості пального в установках термічного знешкодження відходів застосуються наступні види [71-76]:

- газоподібне паливо (природний газ, пропан-бутанові суміші, технологічні синтез-гази різного складу і походження);
- рідке паливо (дизельне, бензинове, мазутне, пічне, піролізне, спиртове);
- тверде паливо (дрова, пеллети, брикети, пиловугільне паливо).

Обладнання за своїм конструктивом і функціональним призначенням можна розділити на [36]:

- Установки для термічного знищення відходів, що відносяться до небезпечних (печі-інсинератори, стаціонарні і механізовані);
- Установки для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з ціллю отримання корисного товарного продукту;
- Енергетичні сміттєспалювальні установки з системою високотемпературного допалювання;
- Установки комбінованої дії.

Параметри роботи такого обладнання досить чітко регламентовані в плані рівнів температур, тиску/розрядження у внутрішніх робочих камерах. Як правило, такі установки мають газоплотну камеру згоряння або газифікації (рівень температур 800...1000 °С), з механізованою або немеханізованою подовою частиною, куди здійснюється завантаження відходів. В ході термічного оброблення, відбувається інтенсивна газифікація, заповнення об'єму камери продуктами розкладання відходів, різке підвищення тиску, наявність механічних перешкод на шляху факелу пальників.

Для інтенсивної газифікації при завданому рівні температур, обмежується кількість вільного кисню, пальники при цьому працюють в режимі недопалу. Періоди газифікації змінюються періодами допалювання, при цьому подається необхідна за стехіометрією кількість повітря.

Камери згоряння працюють як в періодичному, так і в постійному режимах.

Основні вимоги до пальників:

- компактний, блочний, модульно-блочний принцип конструкції;
- надійність як при безперервній роботі, так і за умови постійних пусков/остановок;
- висока ремонтоздатність, взаємозамінність;
- простота і технологічність обслуговування.

Особливості роботи. Вогнева частина пальників в камері згоряння працює у важких умовах, враховуючи механічне пересування відходів. Вогнева частина, яка піддається впливу випромінювання з розігрітої робочої камери, обов'язково захищається міцною вогнетривкою керамікою, як показано в [34]. В іншому варіанті, для збереження конструкційної цілісності, організовується постійний обдув частиною повітря спалювання, що рівномірно розподіляється по зовнішній частині соплового апарату пальника, що пред'являє додаткові вимоги до блоку керування пальником.



Рис. 1.5 - Камера згоряння інсинератору в режимі розігріву: модульно-блочний пальник EcoFlam, камера згоряння конструкції Інституту газу НАН України



Рис. 1.6 - Закінчення циклу спалювання небезпечних відходів: пальники Riello, конструкція мобільної інсинераторної установки – Інституту газу НАН України



Рис. 1.7 - Блочний пальник, що працює на синтез-газі. Пальник SIB Unigas, будівництво заводу перероблення полімерів та відходів мастил – за участю Інституту газу НАН України



Рис. 1. 8 - Універсальна система опалення установки термодеструкції на рідкому і газовому паливі. Пальники SIB Unigas, конструювання технологічного обладнання для термодеструкції відходів – за участю Інституту газу НАН України

В практичному застосуванні найбільш відомі блочні дифузійні пальникові системи підприємств-виробників Ecostar, SIB Unigas, Riello, ECOFlam, Lamborghini.

Для захисту вразливої вогневої частини блочних і модулоно-блочних пальників, розробники обладнання застосовують прибудовані футеровані форкамери. В них забезпечуються процеси стабільного згоряння палива у відсутності впливу як насипного матеріалу (для печей-інсинераторів), так і аварійних ситуацій (розрив реторти установки термодеструкції).

Термічна деструкція небезпечних відходів, що мають рідкий агрегатний стан, може відбуватися в спеціальних камерах, де створюються необхідні умови термічної обробки речовин.

В якості прикладу наведено установку, яку розроблено Інститутом газу НАН України, і призначено для знешкодження рідких небезпечних відходів лікарняних закладів, зокрема фтизіатричних та пульмонологічних відділень, а також для деструкції надлишкового біологічного мулу від систем біологічного очищення стокових вод. Такі установки пройшли практичну апробацію в складі комплексу очищення стоків протитуберкульозних диспансерів ряду областей України в рамках [76].

Основними елементами конструкції такої установки є пальник індивідуального розроблення (часткового попереднього змішування) типу ГНБ(м)-100 та «жарова» труба, при цьому відходи вприскуються безпосередньо в коріння факелу.

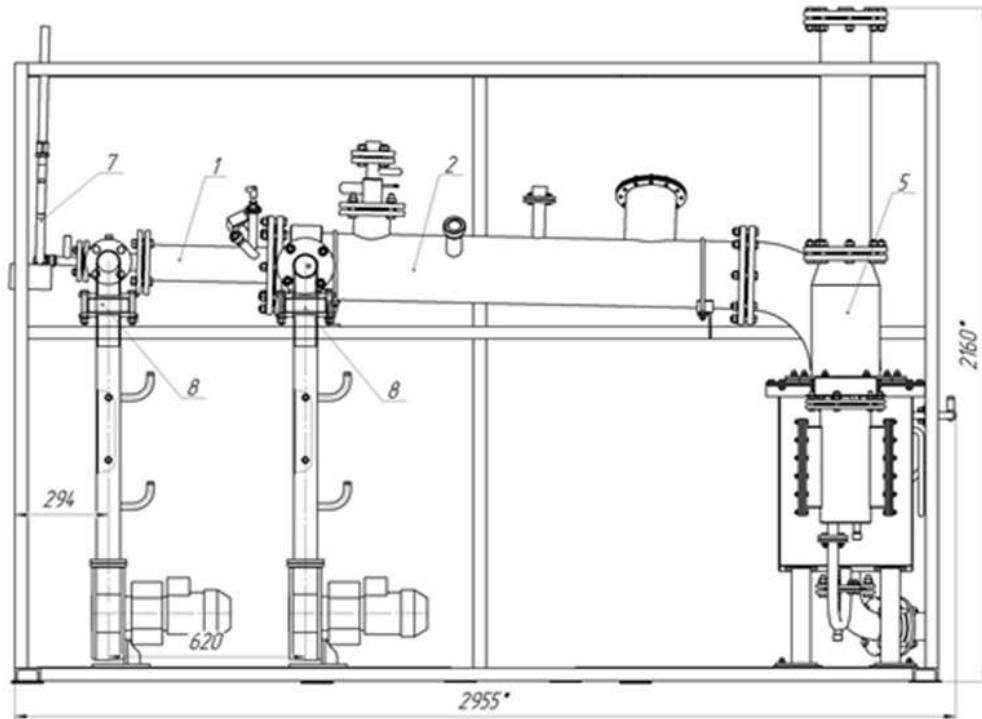


Рис. 1.9 - Схема конструктивного устрою установки термодеструкції
 1- палиник типу ГНБ, 2- камера термічної деструкції, 5- система відведення, охолодження і очищення димових газів, 7- система підведення газу, 8- система підведення первинного та вторинного повітря



Рис. 1.10 - Загальний вигляд установки

Таким чином, всі технологічні процеси оброблення рідини (нагрів, випаровування, розкладання органіки, допалювання залишків) відбуваються під час знаходження в жаровій трубі, в якій організовано високотурбулентний парогазовий потік [76].

Пальник в цій системі забезпечує температуру, імпульс, напрямлення потоку, відповідний склад газового середовища, крім того – нормативні питомі показники концентрацій шкідливих речовин в джерелі викидів.

Серед «спеціальних» систем опалення установок утилізації відходів слід відмітити іноваційну перспективну розробку, що передбачає використання теплової енергії димових газів для підігріву дуттьового повітря перед пальниками двокамерної печі-інсинератору [74].

Запатентована розробка передбачає встановлення в складі обладнання високотемпературного радіаційного рекуператору, в якому повітря підігрівається до 350...400 °С. В якості пальників використовуються спеціально дороблені

пальники напорні безтунельні часткового попереднього змішування, які працюють з плавним пропорційним регулюванням потужності. При цьому, значно скорочуються витрати палива на технологію. Температура продуктів згорання на виході з рекуператору складає не менш як 700 °С, що, з урахуванням подальшого різкого охолодження до рівня температури 250 °С, не дозволяє створити умови для повторного утворення діоксинів і фуранів.

Порівняльні характеристики установок і систем для термічного оброблення відходів наведена в таблиці 1.8. [77].

Таблиця 1.8 – Порівняння установок і систем термічного оброблення відходів

Найменування термічної установки	Печі-інсинератори (газифікація, піроліз, спалювання)	Установки термодеструкції (піроліз і газифікація)	Енергетичні установки (спалювання)	Установки комбінованої дії (торефікація, газифікація)	Технологічні установки (пірометалургійні тощо)
Кількість технологічних зон	2	1-2	1-3	2-3	3-5
Рівень робочих температур, °С	850...1200	250...850 (1100)	1100...1400	150...250	1450...1500
Найпопулярніші види палива	Природний газ, дизельне пальне	Синтез-газ, рідке вуглеводне пальне	Відсів ТПВ, RDF, синтез-газ	Синтез-газ	Природний газ, синтез-газ
Рекуперація теплоти відхідних газів	Так, рекуператори радіаційні щілинні	Ні	Так, економайзер	Так	Так, підігрів сировини, підігрів повітря спалювання
Тип пальника, що ефективно використовується	Дифузійні блочні, двопровідні	Дифузійні блочні,	Дифузійні блочні, двопровідні	Попереднього змішування коротко-плоскофакельні	Пальники часткового попереднього змішування
Наявність виробництва додаткових цільових продуктів	Ні	Так, синтез-газ, рідке вуглеводне пальне	Ні	Так, тверде паливо з характеристиками вугілля	Так, відновлені метали, мінеральний шлак, сірка

1.6 Завдання дослідження та шляхи вирішення

Останнім часом широкий розвиток отримали різні типи обладнання для поводження з відходами як муніципальними, так і промисловими. Світова тенденція к подорожчанню енергоносіїв призводить до необхідності пошуку нових технологій по переробленню вуглеводневмісних відходів (в першу чергу пластиків) в газоподібні та рідкі види палив. Використання так званих «техногенних» ресурсів, є економічно оправданим та дозволяє економити природні ресурси та у сукупності зменшувати навантаження на навколишнє природне середовище.

Найбільш поширені на теперішній час методи утилізації вуглеводневмісних відходів:

- 1) вторинна переробка, яка потребує попереднього сортування за видами полімерів із подальшими промиванням (за необхідності), подрібненням, гомогенізацією та регрануляцією;
- 2) спалювання відходів із отриманням теплової енергії, екологічність якого можлива тільки у спеціальних установках для спалювання (інсинераторах) із додатковим очищенням продуктів згорання;
- 3) піролізна переробка відходів: термічна деструкція відходів без доступу кисню, унаслідок чого складні структури полімерних відходів розкладаються на простіші рідкі, газоподібні та тверді продукти розкладу, які можуть бути використані як паливо або в інших цілях;
- 4) газифікація – процес переробки відходів у паливний синтез-газ та твердий залишок, у складі якого присутній пірокарбон.

З проведеного аналізу літературних джерел беззаперечно, що полімерні відходи – важливе ВДЕ, яке можна використати або шляхом згаданого спалювання, або шляхом спалювання продуктів піролізу відходів. В обох випадках на виході маємо теплову та/або електричну енергію. В обох випадках надзвичайно важливим є детальне вивчення умов термічного розкладу полімерних відходів та продуктів, що

виділяються при їх нагріванні. І саме подібні дослідження дадуть можливість перейти до максимально ефективного використання потенціалу відходів.

Основним завданням роботи є пошук шляхів та напрямків оптимізації процесів термічної деструкції вуглеводневмісних відходів.

З аналізу літературних джерел та результатів досліджень (що виконано безпосередньо автором та іншими дослідниками) очевидні наступні факти:

- вуглеводневмісні відходи (згідно з даними багатьох досліджень - полімери, пластики, відходи мастил) складають суттєвий відсоток в загальному балансі утворення муніципальних та промислових відходів – від 10 до 30 %;
- в сучасних умовах приблизно половина вуглеводневмісних відходів не відносяться до таких, що біологічно швидко розкладаються в природніх умовах, тобто є потенційною сировиною для перероблення;
- сучасна інтернаціональна практика сталого розвитку технологій поводження з відходами передбачає поступове зменшення депонування таких відходів на полігонах ТПВ;
- при спільному збиранні та транспортуванні неможливо уникнути забруднення полімерів хлорвмісними сполуками, які, з урахуванням комплексу впливаючих факторів, можуть бути причиною викидів у навколишнє природнє середовище токсичних речовин;
- вуглеводневмісні відходи є цінним ВДЕ, для виготовлення яких витрачені природні ресурси (викопні вуглеводні) та енергія полімерізації, утилізація таких відходів з виробленням синтетичних видів палив в певній мірі компенсує видобуток рівнозначної кількості нафти і природного газу;
- завдяки хімічному складу, синтетичні види палива (синтез-газ та синтетичне вуглеводне рідке паливо) має специфічні властивості, що дозволяють оцінити можливість і ефективність їхнього використання в неенергетичних сферах виробництва (металургія, синтез тощо).

З урахуванням наведеного вище, автор обрав для подальшої роботи два види вуглеводневмісних матеріалів: пластики, що не є такими, що швидко біорозкладаються та відходи мастил, та для подальших досліджень ставив наступні завдання:

- дослідити фізичні та хімічні характеристики процесів термічної деструкції вуглеводневмісних складових відходів, а саме – пластиків та відходів мастил. При аналітичному дослідженні використати коректні методики щодо математичного моделювання процесів термодинаміки термічної деструкції;
- базуючись на отриманих даних, зібрати лабораторну установку для термічної деструкції відходів з отриманням енергоносіїв у вигляді рідкого палива та синтетичного газу, та визначити напрямки оптимізації процесів;
- продовжити дослідження з застосуванням дослідної одноретортної установки, та визначити напрямки оптимізації конструкції;
- виконати дослідження процесів термічного розкладання різних груп та категорій відходів (в твердому та рідкому стані) з природніми діапазонами значень вологості, зольності та дисперсності;
- дослідити характеристики отриманих енергоносіїв з долученням стандартних або стандартизованих методів лабораторного аналізу, порівняти результати з аналітичними розрахунками;
- практично дослідити можливі додаткові сфери ефективного застосування отриманих енергоносіїв;
- виконати комплексний аналіз екологічного впливу процесу термічної деструкції вуглеводневмісних відходів;
- оптимізувати конструкцію дослідно-промислової установки для повної термічної деструкції вуглеводневмісних відходів;
- визначити технічні заходи щодо скорочення негативного впливу на навколишнє природне середовище;
- запропонувати рекомендації щодо перспективного впровадження оптимізованої технології та обладнання;

З оглядом на наведені в таблицях 1.3-1.7 переваги і недоліки способів та технологій утилізації відходів та найкращої застосовуваності для обраних груп ВДЕ, автором було прийнято рішення здійснювати подальшу дослідницьку діяльність по оптимізації наступних технологій: піроліз в діапазоні температур 250...550 °С та газифікація.

Загальна концепція подальшої роботи полягає в побудові т.з. «енерго-позитивної» схеми.

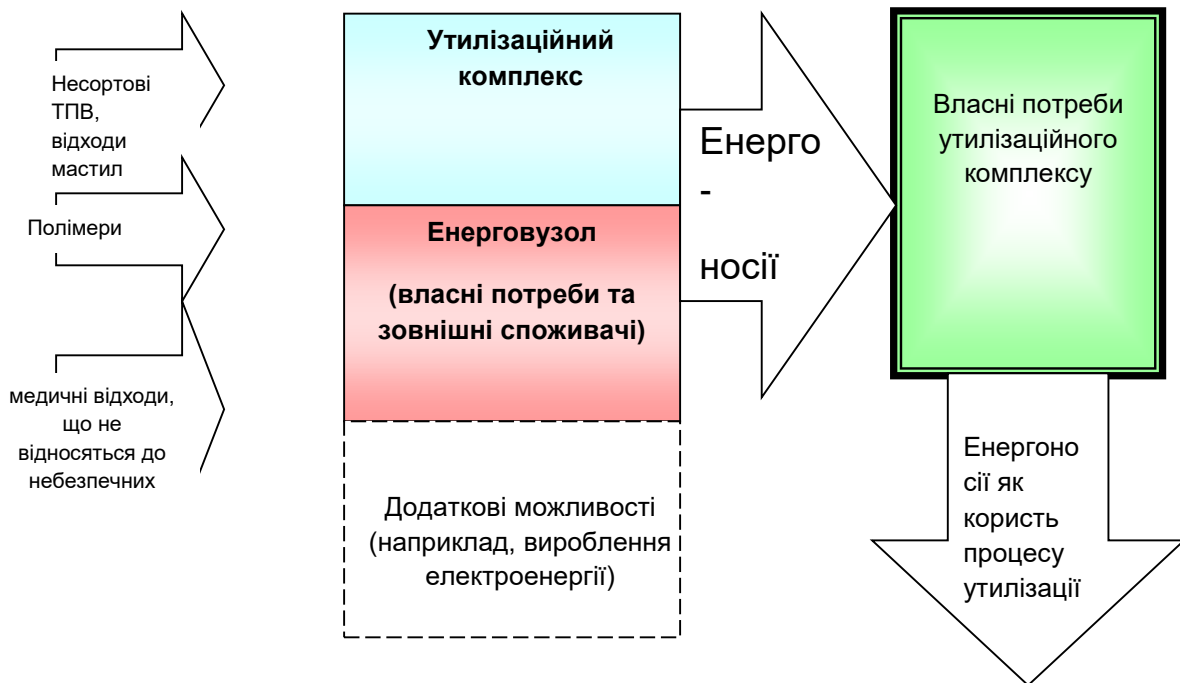


Рис. 1.11 - Концептуальна схема енергопозитивної деструкції вуглеводневмісних відходів

Як показано на схемі (рис. 1.11), концепція подальших досліджень може бути сформульована в нижченаведених тезисах:

- процес термічної деструкції повинен бути повним та енергетично самодостатнім;
- процес термічної деструкції повинен бути економічно оправданим за рахунок виробництва додаткової кількості енергоносіїв;

- процес термічної деструкції повинен мати практичне втілення з прийнятними термінами окупності, або, іншими словами, мати комерційну «цікавість» для практичної реалізації.

Висновки за розділом 1

Проаналізований середній типовий склад ТПВ, в ньому виділені складові, що являють собою вуглеводневмісні групи відходів.

Обрані дві групи відходів для роботи в напрямку реалізації основних завдань роботи.

Розглянуті технології термохімічної переробки відходів зі складу так званого «непотрібу» сміттесортувальних комплексів (плівкових полімерів, тари, упаковки, рідких відходів нафтового походження), промислових відходів, сільськогосподарських та лісозаготівельних відходів. Перелічені вище відходи мають, за умови досить широкої морфології, низку спільних властивостей – неможливість або не вигідність використання у якості вторинної сировини, високу ступінь засміченості речовинами органічного та неорганічного походження, досить високу початкову вологість та (окрім рідин) невисоку насипну щільність. Калорійність їх становить щонайменше 10...12 МДж/кг.

Для подальшої дослідницької роботи прийнята технологія низькотемпературного піролізу в робочому діапазоні температур 250...550 °С з газифікацією як такої, що, за думкою автора, має суттєві переваги при переробленні обраних категорій вуглеводневмісних відходів. При всіх перевагах, цей процес має ряд недоліків, що не завжди забезпечують ефективну та повну термічну деструкцію відходів.

В ході досліджень, намічено можливі напрямки оптимізації обраної технології. Враховано власний досвід розробки та впровадження власних технологій та обладнання для термічного оброблення відходів.

РОЗДІЛ 2

АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

2.1 Основні цілі, завдання дослідження

Основною ціллю циклу досліджень термічної деструкції вуглеводневмісних відходів було практичне підтвердження теоретичних висновків, а саме:

- при термічній деструкції полімерів отримуються рідкі та газоподібні горючі паливні компоненти, склад та властивості яких залежать від морфологічного складу відходів, що переробляються, початкових умов (вологість, геометричні розміри, щільність заповнення реторти тощо), фізичних та теплотехнічних, параметрів процесу;
- повнота термічної деструкції органічних складових відходів залежить від параметрів процесу, конструктивних рішень щодо реактору та реторти;
- горючі паливні компоненти (склад і властивості) можуть бути визначені за допомогою існуючих методик, що застосовуються до відомих видів рідких та газоподібних палив природнього походження;

Відповідно, основним завданням було створити умови, що максимально наближені до реальних промислових щодо відбору репрезентативних проб відходів та методів їх термодеструкції.

Необхідно було розрахувати рівноважний стан процесу термічної деструкції основних складових несортової фракції ТПВ. В якості результату необхідно було отримати компонентний склад газової фази відходів та розрахувати її калорійність.

Процес термічної деструкції при цьому здійснювався в «ідеальному реакторі», а саме: забезпечувалася рівномірність сталого нагріву відходів в реакторі з рівномірним прогріванням по його об'єму. Термічна деструкція здійснювалася аналогічно відомих процесам низькотемпературного піролізу.

Для розрахунків прийняті наступні складові компоненти зі складу ТПВ:

- Поліетилен високого тиску (PE-LD) [78], в ході виробництва якого здійснюють радикальну полімеризацію етилену при тиску до 300 МПа при температурі 200-260 °С. При цьому утворюється твердий поліетилен з довжиною ланцюжків макромолекул до 5000-6000 елементарних ланок і з середньою молекулярною масою понад 150 000 Da. Щільність матеріалу складає 0,91-0,93 г/см³. Хімічна формула: $(-\text{CH}_2-)_n$, де n – ступінь полімеризації.

- Поліетилен низького тиску (PE-HD) [79], отриманий полімеризацією етилену у гетерогенному середовищі при тиску до 0,5 МПа і температурі 70-80 °С. Молекули полімеру містять 1500...2000 елементарних ланок, середня молекулярна маса досягає 56 000 Da. Щільність поліетилену складає близько 0,95 г/см³. Хімічна формула: $(-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$, де n – ступінь полімеризації.

- Поліпропілен [80] - синтетичний полімер, продукт полімеризації пропілену. Щільність при температурі 20 °С складає 920—930 кг/м³, $t_{\text{пл}}$ 172 °С. Середня молекулярна маса складає 42000 Da. Хімічна формула: $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$, де n- ступінь полімеризації.

У якості обмежуючих умов, при розрахунках було прийнято, що поліетилени та поліпропілен не мають забруднень та вміщують воду до 10 % по масі.

2.2 Методика розрахунків

Перевагою термодинамічного методу є його універсальний характер, що дозволяє досліджувати довільні за хімічним складом системи на підставі лише довідкової інформації про термохімічні та термодинамічні властивості індивідуальних речовин – компонентів рівноваги. Ці властивості відомі для широкого спектра хімічних сполук, що знаходяться в газоподібному, конденсованому та іонізованому стані, у температурному діапазоні. Тим не менш, фізична прозорість моделі поєднується з обчислювальними складнощами узагальненого алгоритму, труднощами підготовки вихідних даних та отримання великих масивів результатів.

Методи рівноважної термодинаміки вже багато років успішно використовуються для дослідження високотемпературних процесів, що супроводжуються перебігом хімічних реакцій [81]. Серед таких процесів, наприклад:

- розробка нових високотемпературних процесів;
- оптимізація хімічних процесів отримання жаростійких матеріалів та матеріалів для мікроелектроніки;
- аналіз стабільності матеріалів у галузі високих температур та в агресивних середовищах;
- дослідження хімічних процесів, що протікають в енергетичних установках;
- оптимізація використання сировини та переробки відходів;
- тощо.

Ключовим поняттям термодинаміки є термодинамічна рівновага. Термодинамічна рівновага - граничний стан, якого прагне термодинамічна система, ізольована від зовнішніх впливів, тобто, у кожній точці системи встановлюється термічна, механічна та хімічна рівновага. В системі відсутні потоки (відбувається вирівнювання температури та тиску, і всі можливі хімічні реакції протікають до кінця).

Один із перших алгоритмів рівноважного складу був запропонований S.R. Brinkley та H.J. Kandiner [82].

Одна з перших програм, що призначена для проведення масових розрахунків рівноважного складу та забезпечена базою даних з термодинамічних властивостей індивідуальних речовин була створена FJ. Zeleznik, S. Gordon та V.J. McBride [83].

В джерелі [84] наводиться вихідний текст відомої програми АСТРА, призначеної для розрахунку рівноважного складу та властивостей багатокомпонентних гетерогенних систем, автором якої є професор МДТУ ім Н.Е. Баумана д.т.н. Трусов Б.Г.

На цей час створено кілька сотень алгоритмів і програм, призначених до розрахунку рівноважного складу хімічно реагуючих систем. Найвідоміші програмні комплекси наступні:

- Chemical WorkBench [85] - програмний комплекс для моделювання, оптимізації та проектування широкого класу процесів, реакторів та технологій, зумовлених можливістю протікання хімічних реакцій. Відмінною особливістю програмного комплексу є можливість моделювання складних багатоступневих процесів з хімічними перетвореннями, використовуючи як рівноважні, а й кінетичні моделі. Структурною одиницею моделі процесу є реактор – модель деякої частини процесу. Програмний комплекс дозволяє уявити реальний процес у вигляді ланцюжка реакторів (термодинамічно рівноважного, реактора ідеального змішування, реактора ідеального витіснення тощо);

- MTDATA [86] програмний комплекс для розрахунку фазових рівноваг у багатофазних багатокомпонентних системах, до складу якого входить банк даних, що містить критично відібрані термодинамічні властивості. Програмний комплекс орієнтований на вирішення завдань металургії, хімії, матеріалознавства та геохімії. Область його застосування обмежена лише наявністю термодинамічних даних.

- MALT2 [87] - база даних з термодинамічних властивостей індивідуальних речовин з програмами розрахунку рівноважного складу та вирішення завдань матеріалознавства. База даних була створена спеціальною групою, організованою японським товариством калориметрії та термічного аналізу.

- EQS4WIN [88] - потужний та зручний програмний комплекс, призначений для вирішення широкого класу завдань, пов'язаних із розрахунком фазового та хімічного складу складних термодинамічних систем у стані рівноваги. При створенні програми використано сучасні технології чисельного аналізу, програмування та термодинаміки.

- TERRA [89] - метою якої є визначення складу фаз та характеристик рівноважного стану довільних систем.

З урахуванням наявного досвіду експлуатації, а саме – моделювання термодинаміки процесів термічної деструкції твердих палив різних складів (у тому

числі RDF), доступності програмного ресурсу, для подальшої роботи було обрано програмний комплекс TERRA.

2.3 Програмний комплекс TERRA

В основу використаного методу покладено принцип максимуму ентропії, який справедливий відповідно до другого початку термодинаміки для будь-якої рівноважної системи незалежно від шляху, яким система досягла рівноваги [89].

Визначення параметрів рівноважного стану полягає у знаходженні значень всіх залежних змінних, включаючи числа молей компонентів та фаз, при яких величина ентропії досягає максимуму. При відшуканні екстремуму на величині невідомих шукаються накладаються додаткові зв'язки, що відображають умови існування системи: сталість повної внутрішньої енергії, бо система по умовою є ізольованою, сталість маси хімічних елементів для замкнутої системи та умова загальної електронейтральності.

Зміст хімічних елементів визначається їх масовими або мольними частинами, або масовими частинами простих речовин, з яких спочатку утворюється система. Умови, за яких потрібно знайти параметри рівноважного стану, можуть бути задані значеннями будь-якої пари параметрів з наступних шести: тиск, температура, питомий об'єм, ентропія, ентальпія, внутрішня енергія. Завдяки високій швидкості обчислень є можливість у межах одного завдання проводити серію розрахунків, задаючи до ста значень параметру рівноваги.

Набір компонентів фаз, що розглядається під час кожного розрахунку, визначається вмістом бази даних термодинамічних властивостей індивідуальних речовин. Вибираються всі сполуки, які можуть бути утворені з хімічних елементів, які входять у систему. Передбачена можливість у ході досліджень коригувати цей набір і за бажанням користувача або виключати з розгляду будь-які сполуки, або вибірково формувати список речовин, що включаються до розрахунку.

Після завершення всіх обчислень, заданих вихідними даними, результати розрахунку рівноважного складу та властивостей відображаються на екрані у вигляді графіків та таблиць, можуть бути збережені у файлі на диску або надруковані на принтері. Склад фаз може бути представлений у розмірності моль/кг, мольні частки, об'ємні частки, масові частки, парціальні тиску об'ємні концентрації. Характеристики стану включають термодинамічні параметри стану і транспортні властивості системи: тиск, температура, питомий об'єм, ентропія, повна ентальпія, повна внутрішня енергія, сумарна кількість молей системи, заморожена та рівноважна теплоємність системи, відношення питомих теплоємностей, ізобаричний коефіцієнт об'ємного розширення; ізохоричний термічний коефіцієнт тиску; ізотермічна стисливість, газова постійна, коефіцієнт динамічної в'язкості, коефіцієнт теплопровідності, число Прандтля тощо.

Для розрахунків за програмою рівноважних станів складних багатокомпонентних речовин, створено пов'язану з програмою TERRA довідкову базу даних, основу якої складають відомості із систематизованих довідкових посібників [90].

2.4 Термодинаміка термічної деструкції полімерів

Задача моделювання процесу термічної деструкції суміші полімерів ускладнена наступними особливостями досліджуваного об'єкту:

1. Значна кількість домішок непрогнозованого складу, властивостей, та, відповідно, з непрогнозованим впливом на перебіг процесу термічної деструкції.

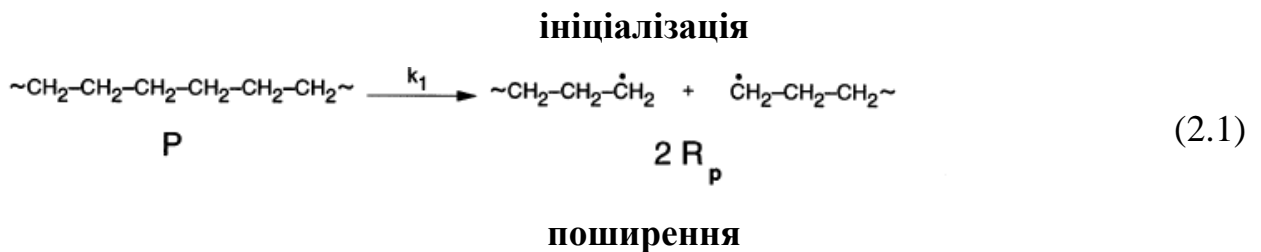
2. Велика відмінність властивостей окремих компонентів сировинної суміші. Так, при розгляді сортованого вторинного поліетилену, як найбільш простої для моделювання системи, виявляються значні розбіжності як в структурі окремих фракцій, так і в їх власне хімічному складі, а також суттєві розбіжності в так званій технологічній історії – сукупності процесів та технологій, які застосовує конкретний виробник полімеру при виготовленні товарного продукту.

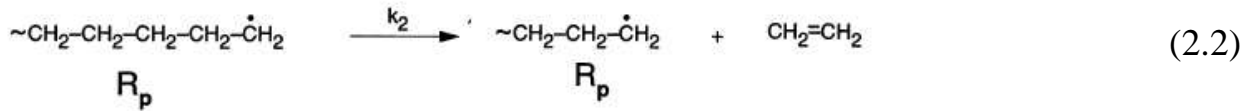
3. Одночасна присутність у складі сировинної суміші полімерів з різним ступенем старіння. Широко відомо, що полімери не є абсолютно невразливими до дії різноманітних зовнішніх впливів. Серед найбільш агресивних факторів зовнішнього середовища слід виділити ультрафіолетову компоненту сонячного світла, кисень атмосфери та вологу.

Всі вищенаведені фактори змінюють структуру і склад полімеру, причому ці зміни радикально залежать від умов, в яких цей полімер експлуатувався. Цілком зрозуміло, що неможливо встановити умови експлуатації кожного полімерного фрагменту в складі сировинної суміші. Проте, результати старіння можуть мати суттєвий вплив на перебіг процесу термодеструкції. Насамперед, йдеться про зміни в будові полімерних ланцюгів під дією світла [91] та часткове окиснення полімеру протягом тривалої експлуатації, що призводить до накопичення кисневих функціональних груп (С-ОН, С-О-С, С=О, СООН), які радикально змінюють картину термічного розкладання, про що буде детальніше сказано нижче.

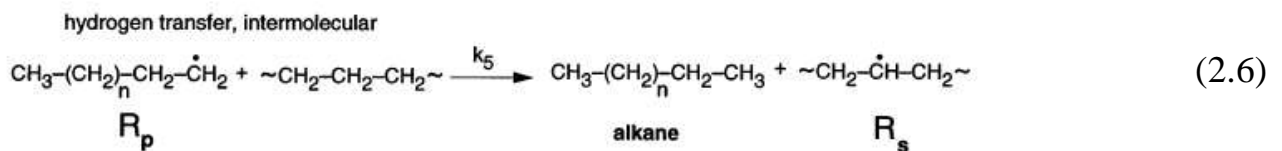
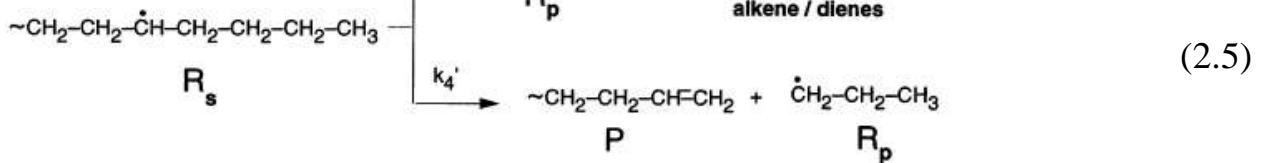
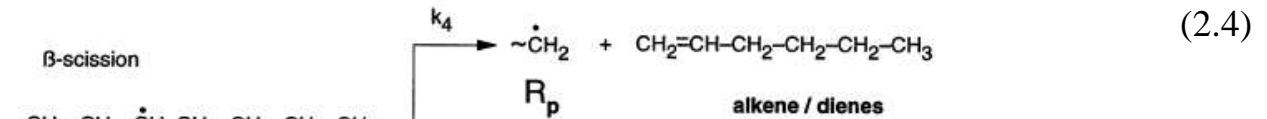
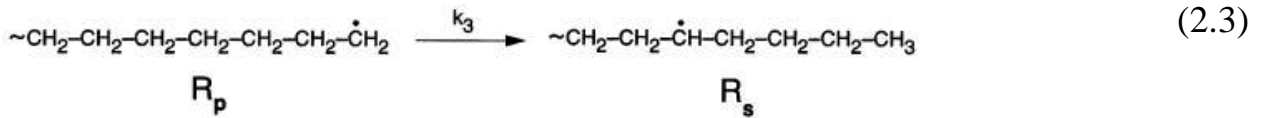
Проте, аналіз літературних даних та результатів досліджень [92-95] дає змогу визначити сукупність закономірностей, врахування яких дозволяє з прийнятним ступенем достовірності прогнозувати перебіг піролізу полімерної сировини та керувати складом отриманих при цьому продуктів.

На сьогодні загальноприйнятним є тезис, що термічний розклад макромолекул вуглеводнів відбувається за радикальним механізмом. Кожний цикл розпаду складається з трьох формальних стадій: ініціалізація, розвиток процесу та завершення. Графічна інтерпретація такого процесу за [96] наведена нижче.

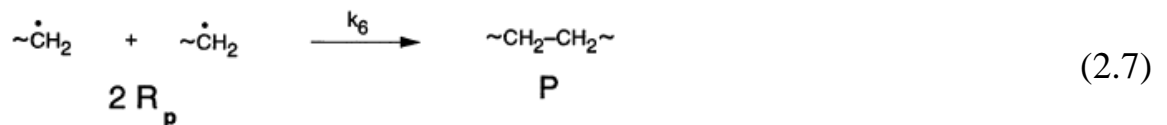




hydrogen transfer, intramolecular



завершення



Початком циклу є розрив ланцюга -C-C- зав'язків під дією зовнішнього впливу (температури, опромінення, хімічної агресії), що призводить до утворення двох радикалів (реакція 2.1). Більшість дослідників [97] схиляються до того, що первинний розрив ланцюга відбувається в довільному (випадковому) місці, отже конфігурація двох первинних радикалів підкоряється законам теорії ймовірності [98]. Проте, це твердження є справедливим лише для ідеалізованого нерозгалуженого неокисленого поліетилену, тобто, лінійної молекули парафінового (алканового) гомологічного ряду.

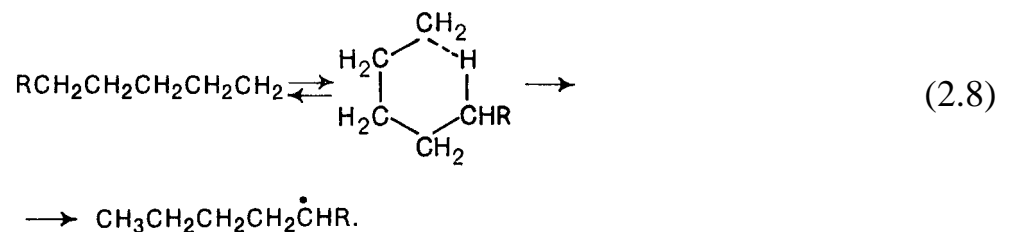
Стадія розвитку процесу проходить до тих пір, поки радикали (або первинні, утворені на стадії ініціювання, або вторинні/третинні, що утворюються протягом

стадії розвитку) взаємодіють із стабільними молекулами з їх оточення (реакції 2.4-2.6), або піддаються внутрішній перебудові (реакції 2.2-2.3).

Внутрішня перебудова довголанцюгового радикалу проявляється або в його розпаді (реакція 2.2), або в ізомеризації – перенесенні неспареного електрону в більш енергетично вигідну позицію (реакція 2.3).

Розпад зазвичай відбувається по β -зв'язку по відношенню до неспареного електрона та переважно призводить до розриву С-С зв'язку. Виключення становлять коротколанцюгові радикали, що не містять С-С зв'язку у β -положенні (наприклад, C_2H_5) – в такому випадку може розірватися С-Н зв'язок. В будь-якому випадку, розпад радикалу призводить до утворення нейтральної стабільної молекули з подвійним зв'язком та нового радикалу.

Ізомеризація призводить до переміщення неспареного електрону вздовж ланцюга -С-С- до позиції з більш енергетично вигідною конфігурацією. Найчастіше відбувається так звана 1,5 ізомеризація з переносом неспареного радикалу до п'ятого від початку ланцюга атому вуглецю з утворенням ненапруженого 6-членного циклу:



Також з високою ймовірністю утворюються 6-, 4- та 7- членні цикли, ймовірність в наведеному ряду спадає.

Надалі новоутворений радикал може розпастися за рівнянням (2.2), що, з урахуванням розпаду по β -зв'язку, призведе до відщеплення одного з 4 продуктів: гексену, пропену, гексилового або пропилового радикалів. В перших двох випадках другим

продуктом буде довголанцюговий радикал, здатний до нової ізомеризації, в двох останніх – довголанцюгова негетральна молекула з новоутвореним подвійним зв'язком.

Також радикал може провзаємодіяти з нейтральною стабільною молекулою, відірвавши від неї атом водню та перетворившись таким чином на стабільну молекулу та утворивши новий радикал, здатний повторювати всі вищеописані процеси аж до настання третьої, завершальної стадії циклу.

Завершення циклу розпаду зазвичай відбувається при взаємодії двох радикалів, що призводить до їхньої рекомбінації з утворенням стабільної молекули (реакція 2.7) – кінцевий результат – $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Виходячи з того, що хімічні структури полімерів, тих що розглядалися в цій роботі, є подібними, а в основі лежить ланцюг $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, тобто етилен, автор вважає, що розрахунки, виконані для цих речовин будуть справедливими.

Вихідні дані щодо фізичних властивостей вуглеводнів ряду C_mH_{2m} для розрахунків зведені в таблиці 2.1.

Пораховані значення у масових долях складових продуктів термічної деструкції етилену – (у рівноважному стані) наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 – Фізичні властивості вуглеводневого ряду C_mH_{2m}

Речовина	M(мол) (г/моль)	$\Delta_f H^0$ (298) (Дж/моль)	Q_{H^P} (МДж/кг)
C_2H_4	28,0536	52326	47,161
C_4H_8	56,1072	28379	45,802
C_6H_{12}	84,1608	-123414	43,829
C_8H_{16}	112,2144	-124408	42,662
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	140,2680	-213150	43,776
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	168,3216	-254358	43,785
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	196,3752	-295566	43,791

Таблиця 2.2- Результати розрахунків складових при термічній деструкції етилену

Т, К	H ₂	C(c)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
	Масові долі						
323	0,00428	35,6482	35,6439	2,72E-18	1,81E-06	3,68E-12	1,37E-17
373	0,02861	35,6604	35,6317	1,53E-15	7,19E-06	3,49E-11	2,84E-16
423	0,1256	35,7088	35,5832	1,93E-13	2,05E-05	1,94E-10	2,88E-15
473	0,41203	35,852	35,44	8,77E-12	4,65E-05	7,48E-10	1,78E-14
523	1,09463	36,1933	35,0986	1,91E-10	8,93E-05	2,19E-09	7,67E-14
573	2,48228	36,8871	34,4047	2,4E-09	0,000149	5,17E-09	2,47E-13
623	4,97743	38,1347	33,157	1,97E-08	0,000222	1,01E-08	6,15E-13
673	9,03318	40,1625	31,129	1,15E-07	0,000293	1,64E-08	1,2E-12
723	15,0405	43,1661	28,1253	5,02E-07	0,000343	2,22E-08	1,85E-12
773	23,094	47,1929	24,0985	1,69E-06	0,000351	2,46E-08	2,2E-12
823	32,6681	51,98	19,3115	4,52E-06	0,000313	2,25E-08	2,03E-12

Залежність утворення основних компонентів термічної деструкції від температури наведено на графіку (рис. 2.1.). При значенні рівнів температур в реакторі ≥ 525 К і вище – метанові групи починають розкладатися, за рахунок чого підвищується масова доля водню. В точці, що відповідає значенню температур 780 К, концентрації метану та водню рівні.

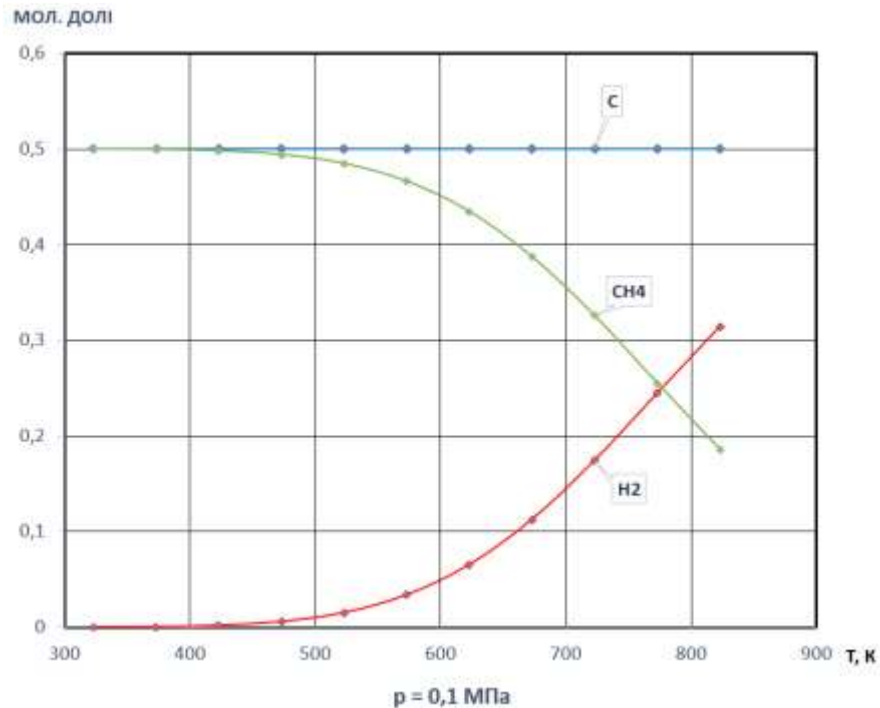


Рис. 2.1 - Залежність утворення основних продуктів термічної деструкції етилену в мольних долях від температури при тиску 0,1 МПа.

Вдаване зменшення вмісту вуглецю в системі, тобто зменшення мольної частки CH_4 при незмінному $\text{C}(\text{c})$, можна пояснити при розгляді складу рівноважних продуктів, вираженого в масових частках: при зниженні концентрації метану з ростом величини T атоми вуглецю, що вивільнилися, переходять в $\text{C}(\text{c})$, а також у знехтувані частки - в залишковий етилен і граничні вуглеводні ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, як показано в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Рівноважні склади продуктів термічної деструкції етилену як функція від температури при $p=0,1$ МПа.

Т, К	H_2	$C(c)$	CH_4
	Мольні долі		
323	0,00006	0,5	0,49994
373	0,0004011	0,5	0,499599
423	0,0017587	0,5	0,498241
473	0,0057462	0,5	0,494253
523	0,015122	0,5	0,484877
573	0,0336469	0,5	0,466351
623	0,0652613	0,5	0,434736
673	0,112458	0,5	0,387538
723	0,174217	0,5	0,325779
773	0,244677	0,5	0,255319
823	0,314238	0,5	0,185759

Таким чином, розрахункова гранична температура, що обмежує процес низькотемпературного піролізу, знаходиться на рівні 775 °К. Підвищення температури призводить до переважної газифікації зі збільшенням кількості Н. Відповідно, оптимальний рівень температур, за яким паливний газ має оптимальну калорійність, знаходиться в діапазоні від 493 К (початок сталої деструкції полімерів) до 773 К (початок сталої деструкції метанових фракцій з виділенням водню).

При реальних умовах при проведенні низькотемпературного піролізу в робочій камері збільшується тиск. Пораховані значення у масових долях складових продуктів термічної деструкції поліетилену (у рівноважному стані) при збільшенні тиску на 0,5 аті наведено в таблиці 2.2. Вплив зміни тиску на 0,5 аті (робочі умови піролізу, що обмежені конструктивними особливостями установки) в порівнянні з попереднім дослідом наведено на рис. 2.4, а рівноважні склади продуктів термічної деструкції етилену як функція температури за таких умов в табл. 2.4.

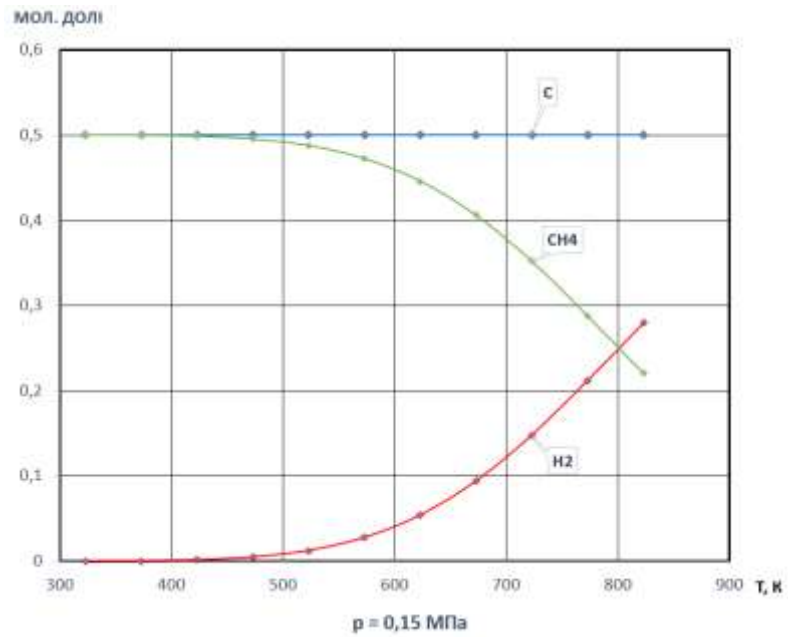


Рис. 2.4 - Залежність утворення основних продуктів термічної деструкції етилену в мольних долях від температури за тиском 0,15 аті

Таблиця 2.4 - Результати розрахунків складових при термічній деструкції етилену за тиском 0,15 аті.

Т, К	H ₂	C(c)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
	Масові доли						
323	0,00349	35,6478	35,6443	2,72E-18	2,22E-06	5,51E-12	2,52E-17
373	0,02336	35,6577	35,6344	1,53E-15	8,81E-06	5,24E-11	5,22E-16
423	0,10255	35,6973	35,5947	1,93E-13	2,51E-05	2,92E-10	5,29E-15
473	0,33642	35,8142	35,4778	8,78E-12	5,71E-05	1,13E-09	3,29E-14
523	0,89379	36,0929	35,199	1,91E-10	0,00011	3,32E-09	1,42E-13
573	2,02718	36,6595	34,6322	2,42E-09	0,000185	7,91E-09	4,65E-13
623	4,06736	37,6796	33,612	2E-08	0,000279	1,57E-08	1,19E-12
673	7,39536	39,3435	31,9478	1,18E-07	0,000377	2,64E-08	2,44E-12
723	12,3726	41,8321	29,459	5,25E-07	0,000457	3,76E-08	4E-12
773	19,1948	45,2432	26,0479	1,83E-06	0,000494	4,51E-08	5,24E-12
823	27,6588	49,4752	21,8159	5,1E-06	0,000472	4,52E-08	5,45E-12

На графіку (рис. 2.4), об'єктивно спостерігається пропорційне збільшення температурного рівня точки рівноваги (рівного концентраційного значення) для водню і метану. Рівноважні склади продуктів термічної деструкції етилену як функція від температури при збільшенні тиску на 0,15 аті наведено в табл.2.5.

Таблиця 2.5 - Рівноважні склади продуктів термічної деструкції етилену як функція від температури при $p=0,15$ аті.

Т, К	H_2	$C(c)$	CH_4
	Мольні долі		
323	0,000049	0,5	0,499951
373	0,000328	0,5	0,499672
423	0,001436	0,5	0,498563
473	0,004697	0,5	0,495302
523	0,012382	0,5	0,487617
573	0,027649	0,5	0,472349
623	0,053973	0,5	0,446023
673	0,093984	0,5	0,406011
723	0,147884	0,5	0,35211
773	0,212129	0,5	0,287866
823	0,279522	0,5	0,220473

Аналіз даних показує, що збільшення тиску при проведенні низькотемпературного піролізу не впливає на характер термодинамічної рівноваги, при цьому точка рівноваги концентрацій метану і водню зміщується в область більш високої температури (800 К)

Збільшення тиску при збільшенні температури процесу за ідеальних умов в реакторі призводить до зменшення питомого змісту водню.

Таким чином, при конструктивній реалізації технологічного обладнання термічної деструкції полімерних відходів, потрібно враховувати балансові співвідношення показників температури процесу та робочого тиску.

Основні труднощі розрахунків рівноважного стану полягають в невизначеності чисельного значення величини n , що залежить від типу, марки, способу виготовлення, наявності неолімерних компонентів тощо, що не дозволяє визначити необхідні для аналізу показники: теплоту утворення, теплотворну

здатність і інші. Дані, наведені в різних публікаціях, мають істотні відмінності, що впливають на точність подальших розрахунків. Виробники пластиків не розкривають рецептури та їхній хімічний склад.

2.5 Визначення елементного складу полімерів

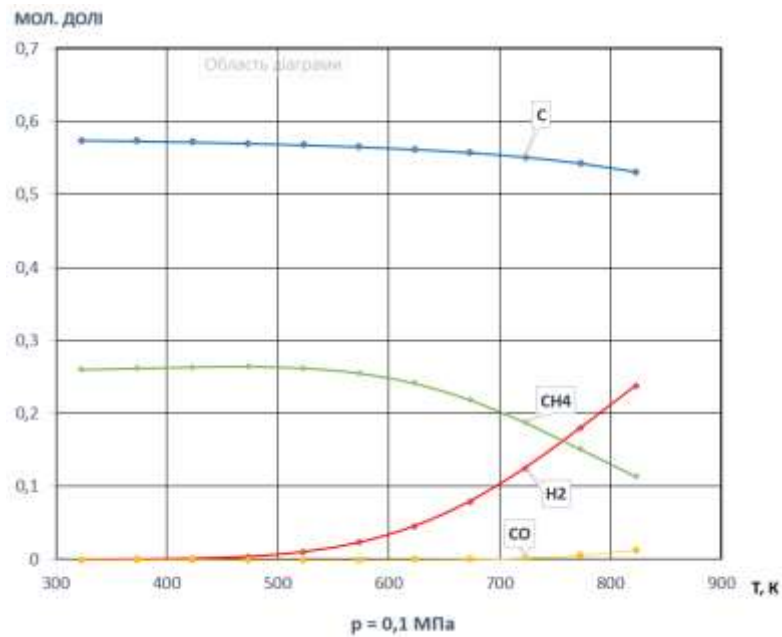
Інформація про елементний склад полімерів необхідна для проведення теоретичних та технологічних розрахунків, під час проектування установок спалювання або термохімічної утилізації; вона необхідна для визначення Q_H або Q_B , температури згоряння та інших показників.

Для розрахунків елементного складу полімерів в ряді публікацій наведені розрахункові таблиці, в яких даються масові долі хімічних елементів, які утворюють основні компоненти морфологічного складу. Найбільш узагальнені результати наведено дослідниками в [99]. З [99] склад горючої маси пластиків можливо виділити в окрему таблицю.

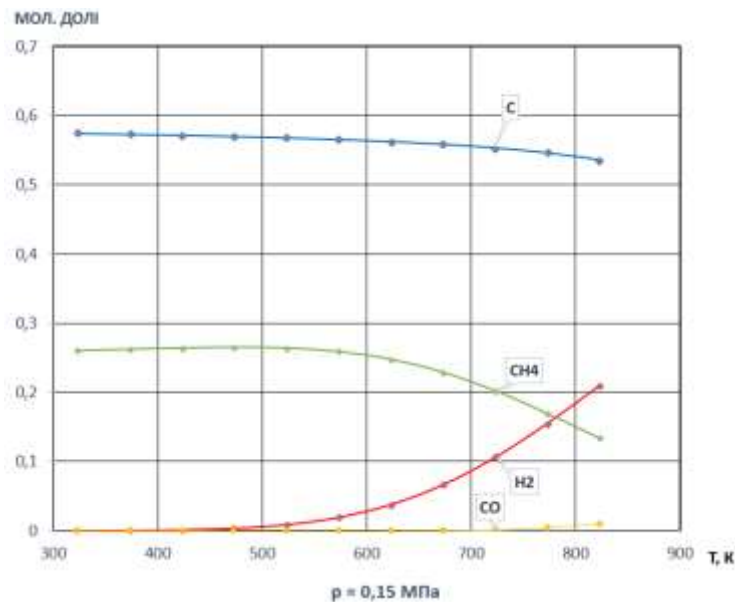
Таблиця 2.6 – Елементний склад компонентів горючої маси пластиків з твердих побутових відходів за [99], % мас.

№	С	Н	О	Q_H^p , розр. МДЖ/кг
1	77,8	10,8	11,4	36,3
2	66,7	8	25,3	28,1
3	68,7	9,4	21,9	30,6
4	77,2	11,9	10,9	37,2
5	68,6	9,6	21,8	30,8
6	68,7	9,5	21,8	30,7
середнє	71,3	9,8	18,9	32,3

Залежність утворення основних компонентів термічної деструкції від температури для полімерів (пластиків) середнього складу наведено на графіках - рис. 2.5. для тиску 0,1 МПа (а) та для тиску 0,15 МПа (б) при значенні рівнів температур в реакторі 323-823 К, що відповідає реальним умовам процесу.



а



б

Рис. 2.5 - Залежність утворення основних продуктів термічної деструкції пластиків ТПВ від температури при тиску 0,1 МПа та 0,15 МПа.

Характер кривих на графіках (рис. 2.5) фактично відповідає характеру кривих рис. 2.1 та 2.4, що підкреслює прямо пропорційне збільшення водню та зворотно пропорційне зменшення метану з оптимальним співвідношенням в області температур від 723 до 783 К. Таким чином, непостійність морфологічного складу ТПВ може вводити певні корективи в співвідношення основних хімічних елементів, але характер залежностей завжди відповідає наведеним на рис. 2.5 (а,б).

2.6 Середня розрахункова калорійність синтез-газу

Наближену оцінку теплотворної здатності дозволяє виконати відома емпірична формула Менделєєва [100], широко використовувана при розрахунках нижчої теплотворної здатності нетрадиційних палив з відомим елементним складом, В даному випадку перевага цієї формули полягає в тому, що результат розрахунку не залежить від величини n , як показано нижче.

У формулі $(C_2H_4)_n$ маси елементів: $C = 24n$ $H = 4n$, сумарна маса: $28n$, звідки витікає:

$$C = 24n/28n = 85,71, H = 4n/28n = 14,29 \text{ (мас. \%)} \quad (2.9)$$

й тоді розрахункова (теоретична) середня максимальна теплоємність паливного становить: $Q_{\text{нр}} = 30,527 \text{ (МДж/кг)}$.

Разом з тим, вторинний гомогенний розклад призводить до збільшення об'єму, а значить, до зменшення калорійності одиниці об'єму газоподібних продуктів, що ускладнює їх використання в пальникових пристроях, розрахованих на природний газ. На підставі розрахункових досліджень встановлено оптимальний температурний діапазон процесу - не більше 430 °C (703 К).

Визначення основних параметрів процесу первинного термічного розкладу вуглеводневих полімерних відходів вимагало експериментальних лабораторних досліджень на представницьких зразках. План досліджень враховував наведені вище розрахункові та аналітичні дані, та був спрямований на підтвердження допустимості прийнятих припущень.

Висновки за розділом 2

В розділі проаналізовані особливості процесів термічної деструкції полімерів. Виходячи з основної теми і завдання роботи, важливо було розглянути механізми фазових, хімічних, термохімічних перетворень, рівноважних станів. Оптимізація процесів перетворення багатокомпонентної вихідної сировини у цільові товарні продукти вимагає на кожному етапі ретельного аналізу енергетичних станів та ентальпій, в залежності від температурного рівня. Тому коректний підбір математичного розрахункового комплексу мав вирішальне значення для отримання достовірних параметрів досліджуваних процесів. Враховуючи складний, змінний у часі та непередбачуваний заздалегідь склад відходів, важливо було отримати практичні підтвердження розрахункових даних щодо отримання цільових кінцевих продуктів термічної деструкції, їхніх кількісних та якісних показників.

За результатами аналізу численних методик аналітичних досліджень, обрана найбільш адаптована до цілей та завдань роботи. Проведення розрахунків з застосуванням програмного комплексу TERRA показало, що, враховуючи велику кількість впливаючих факторів, достовірність результатів аналітичних досліджень потребує обов'язкової перевірки з проведенням циклу лабораторних досліджень.

Існуючі методики розрахунків не дозволяють отримувати достовірні результати для різних груп вуглеводневмісних відходів. Розрахунки калорійності газової фракції, як продукту розкладання відходів, показують завищені показники, в порівнянні з даними літератури.

Для проведення розрахунків доводиться спрощувати склад і приймати забруднення «умовно».

Реальні групи відходів, що потребують утилізації методом термічної деструкції, мають досить складний змішаний склад, перемінне забруднення та вологість, що неодмінно впливає на точність розрахунків.

Існуючі методики розрахунків також передбачають прийняття умовної рівномірності нагріву реакційної камери та рівномірний теплообмін по всьому робочому об'єму, що на практиці важко реалізувати.

Для отримання достовірних даних, що дозволяють здійснювати поглиблене дослідження процесів термічної деструкції вуглеводневмісних відходів, необхідно було виконати практичні експерименти із застосуванням спеціального лабораторного обладнання.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДХОДІВ

3.1 Технічний опис і характеристики лабораторного обладнання

Для дослідження процесів термічної деструкції вуглеводневмісних відходів було побудовано лабораторний стенд, склад і структура якого дозволили по перше змодельовати розкладання органічних речовин під впливом температури з обмеженою кількістю остаточного повітря в реакторі, по друге – пересвідчитись на практиці в повноті деструкції органічної складової відходів. При цьому забезпечувалась газощільність реактору з підтриманням всередині надлишкового тиску газової фази продуктів розкладу. Стенд встановлено в лабораторному приміщенні теплотехнічного корпусу Інституту газу НАН України.

Схема та склад лабораторного стенду надані на рис. 3.1.

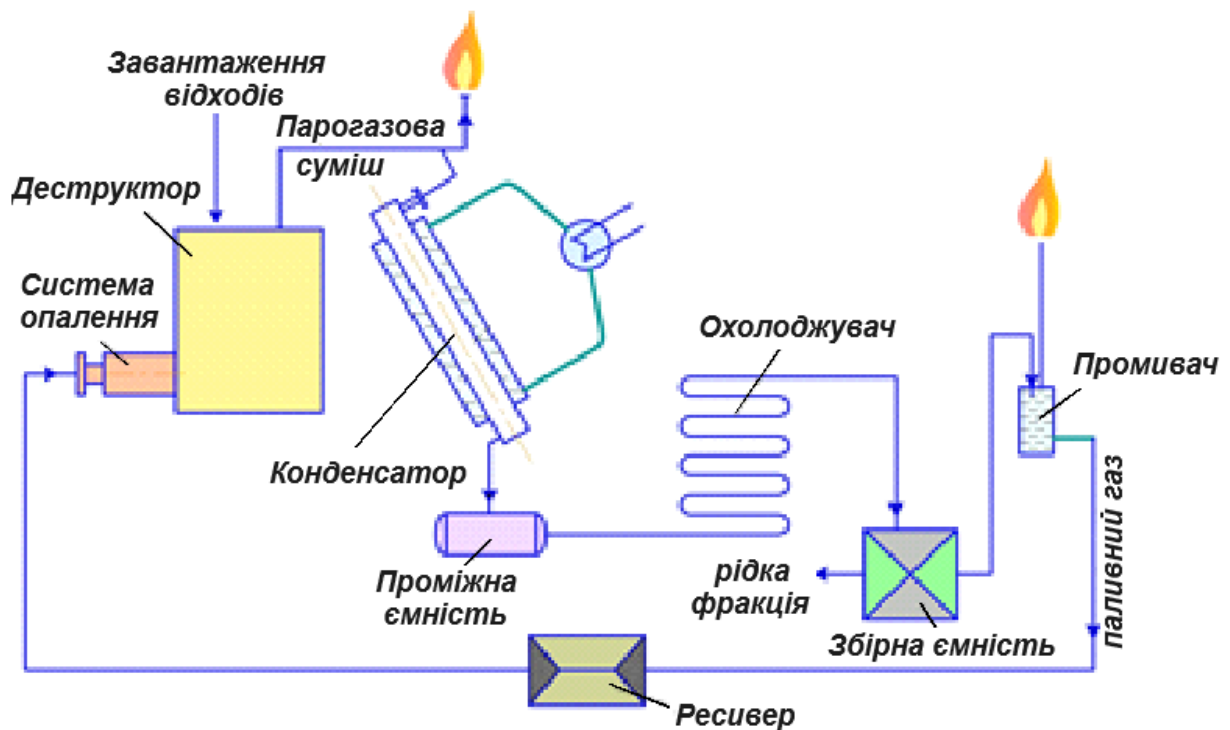


Рис. 3.1 - Схема лабораторної установки

Характеристики обладнання стенду:

Реактор термічної деструкції в стаціонарному виконанні має корпус з сталі 12Х18Н9 циліндричної форми з встановленим всередині волокнистим вогнетривким мулітокремнеземним матеріалом SBS Solut Blanket HA з максимальною температурою застосування 1350 °С. В складі матеріалу 49 % SiO₂, 35 % Al₂O₃, 15 % ZrO₂. В середині реактору встановлено реторту циліндричної форми, яка виготовлена з сталі 20Х23Н18Т та має об'єм 1,5 дм³. Реторта герметично закривається кришкою, яка виготовлена з сталі 20Х23Н18Т з встановленням ущільнюючої шнурової прокладки (шнур азбестовий армований інгібований). В кришці встановлені: патрубковий відведення паро-газової суміші з краном 1/2" (ущільнення PTFE), датчик тиску цифровий з перетворювачем в уніфікований сигнал 4...20 мА, датчик температури ТХАУ з перетворювачем в уніфікований сигнал 4...20 мА. Для встановлення системи підігріву реактора (пальника універсального), в нижній частині корпусу реактору, тангенційно відносно його осі, встановлено форкамеру. Форкамера ізолювана всередині волокнистим вогнетривким мулітокремнеземним матеріалом SBS Solut Blanket HT з максимальною температурою застосування 1400 °С.

Для відведення продуктів згоряння в верхній частині циліндричної стінки реактору передбачено димовий канал з відведенням продуктів згоряння під аспіраційний відсмоктувач.

Між термостійкою ізоляцією реактору та корпусом реторти організовано вільний простір для можливості повного згоряння газоподібного палива. Геометричні параметри простору підібрані з точки зору забезпечення оптимального повного режиму спалювання та рівномірного омивання продуктами згоряння плоскої донної частини та бокової циліндричної стінки реторти.

Для підтримання температури у відповідності з планом проведення випробувань, на спеціальних швидкоз'ємних кріпленнях встановлювався пальник універсального типу ПНБ (пальник напорний безтунельний).

Для охолодження і конденсації продуктів розкладання відходів, на сталевому герметичному трубопроводі після реторти встановлювався послідовно рідинно-газовий трубчастий теплообмінник-конденсатор та трубчастий охолоджувач газу. Трубчастий теплообмінник-конденсатор мав примусову циркуляційну систему охолодження; в якості теплоносія використовувався пропілен-гліколієвий розчин з водою в пропорції 1:1. Трубчастий охолоджувач газу був виконаний з мідної трубки. Принцип охолодження – природня конвекція. Кожен з теплообмінників було з'єднано через рідинний затвор з накопичувальною ємністю. Після охолоджувача, отримувалась газова фаза через ресивер-накопичувач направлялася в газову магістраль, на якій встановлено пілотний газовий пальник (для контролю якості виділеного паливного газу). В якості пальника було використано стандартний інжекційний газовий пальник з електророзпалом типу ZAI, Кромшредер.

Перед направленням газу до пальників (пілотного і основного), здійснювалась його промивка в ємності-промивачі, де він барботував крізь шар води. Надлишковий тиск в реторті і газорозподільчій системі забезпечувався висотою рівня води над зрізом трубки вводу газу в промивач. Для забора проб газу були передбачені гумові шланги-вставки на ділянках газопроводу охолоджувач-ресивер і промивач-пілотний пальник.

Лабораторна установка змонтована в витяжній шафі.

Технічні характеристики лабораторної установки:

- Ємність реторти по відходах – $1,5 \text{ дм}^3$ ($0,0015 \text{ м}^3$);
- Теплова потужність – до 10 кВт;
- Температура нагріву реторти – до $800 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Види газоподібного палива – пропан-бутан, природний газ, паливний газ;
- Параметри електроживлення – 220 В, 50 Гц.

Загальний вигляд лабораторного стенду наведено на рис. 3.2.



Рис.3.2. Загальний вигляд лабораторного стану

3.2 Умови проведення експериментальних досліджень

Всі експерименти проведено в рамках тематики відділу проблем промислової теплотехніки Інституту газу НАН України. Автор приймав безпосередню участь як автор і керівник дослідної бригади.

Всього було здійснено три циклу досліджень по 12 завантажень реактору: шість початковий компонент з відходів № 1 – полімери із ТПВ та шість початковий компонент з відходів № 2 – полімери із медичних відходів. Зразки відходів наведено на рис. 3.3.

Для підвищення репрезентаційності, вибірки робилися з різних партій відходів, що доставлялися на сортувальний майданчик одного з київських підприємств. Відходи брались в стані «як були привезені» - з наявністю атмосферних забруднень, що викликані відкритим зберіганням (у випадку № 1) і з наявністю залишків рідких медпрепаратів (у випадку № 2). Необхідно зауважити, що в початковому компоненті № 2 потрапили виключно прострочені кювети, системи переливання крові, шприци, упаковки з ліками і фізрозчинами, тобто такі,

що не були у використанні або в контакті з хворими. Фактично, такі відходи не відносяться до небезпечних.



№ 1



№ 2

Рис. 3.3 - Фото сировини для випробувань.

Відбір проб газу здійснювався вакуумним пробовідбірником.

Вихід сконденсованих рідких паливних компонентів визначався ваговим методом.

Склад паливного газу, що було отримано, визначався методом хроматографії на приладі «Хроматограф лабораторний універсальний модель ЛХМ-80».

Калорійність визначалася виходячи зі складу газової проби, пропорційним об'ємним методом, за формулою Менделєєва.

Для визначення кількості експериментальних замірів застосовано послідовний аналіз статистичної перевірки гіпотез [101] (кількість замірів визначається в процесі самої перевірки).

При обробленні експериментальних даних застосовано нормальний закон розподілення випадкових погрешностей вимірювань [102].

Функція розподілення випадкового значення визначалася формулою Гаусса.

При цьому в реальній камері згоряння установки-інсинератора або в піролізній камері завжди буде присутня температурна нерівномірність, яка визначатиме характер та швидкість процесу термічної деструкції.

Золо-шлакова суміш, отримана наприкінці процесу термодеструкції, окремо прокалювалася в лабораторній електропечі з наявністю вільного кисню для визначення вмісту вуглецю та встановлення остаточної зольності. Дослідження проводилися при температурі всередині приміщення лабораторії + 20 °С, відносній вологості 74 %, атмосферному тиску 752 мм рт. ст.

3.3 Дослідження параметрів паливного газу та зміни маси зразків

Дослідження складу паливних газів в динаміці процесу термічної деструкції полімерів здійснювалось з використанням методів газової хроматографії.

Газова хроматографія - процес поділу компонентів суміші, заснований на відмінності в рівноважному розподілі компонентів між двома фазами - газом-носієм (рухома фаза) і або твердою фазою, або рідиною, нанесеною у вигляді тонкої плівки на поверхню твердого носія або стінки хроматографічної колонки. У першому випадку метод називається газоадсорбційною хроматографією, у другому - газорідинною (розподільчою) хроматографією. З цих двох варіантів газової хроматографії найбільш поширена розподільна газорідинна хроматографія [103].

Суть методу полягала в наступному. Суміш, що аналізується (зазвичай - розчин) летючих компонентів в пароподібному стані змішували з потоком інертного газу-носія, утворюючи з ним рухливу фазу. Ця суміш проштовхувалася далі новою порцією газу-носія (що подається безперервно) і потрапляла в хроматографічну колонку, заповнену нерухомою (стаціонарною) рідкою фазою. Компоненти, що розділяються, розподіляються між рухомою і нерухомою фазами відповідно до їх коефіцієнтам розподілу. Процес поділу заснований на відмінності в летючості і розчинності (або адсорбованих) поділюваних компонентів. Так, в разі газорідинної хроматографії через хроматографічну колонку швидше рухається той

компонент, розчинність якого в нерухомій фазі менше, а летючість (пружність пара) при даній температурі більше.

Газові хроматографи - універсальні прилади, на одному приладі можна розділяти і аналізувати велику кількість різних речовин, змінюючи хроматографічні колонки і детектори.

Схема газового хроматографу зображена на рис. 3.4.

Для створення перепаду тиску через колонку хроматографу під'єднують до джерела зі стисненим газом, що дозволяє отримати стабільний потік без флуктуацій, характерних для насосів. Через колонку потік газу-носія повинен проходити з постійною і певною швидкістю, тому на вході в колонку на лінії газу-носія встановлюють регулятор-стабілізатор витрати газу-носія і вимірювач витрати газу. Перед входом в колонку встановлюють пристрій для введення проби, що аналізується, дозатор-випарник 3. Проба, що аналізується, вводиться мікрошприцем через термостійке гумове ущільнення дозатора.

За рахунок різної сорбційної здатності компоненти суміші будуть з різною швидкістю просуватися по колонці. Речовини, які сорбуються слабо, будуть просуватися по колонці з більшою швидкістю і виходити з колонки першими. Якщо обраний досить селективний сорбент і підібрані оптимальні умови, то на виході з колонки компоненти суміші будуть повністю розділені. Детектор 6 реєструє присутність розділених компонентів в газі-носії. Ці сигнали, підсилені підсилувачем 7, реєстрували ЕОМ у вигляді хроматограм, що видавалися на дисплей.

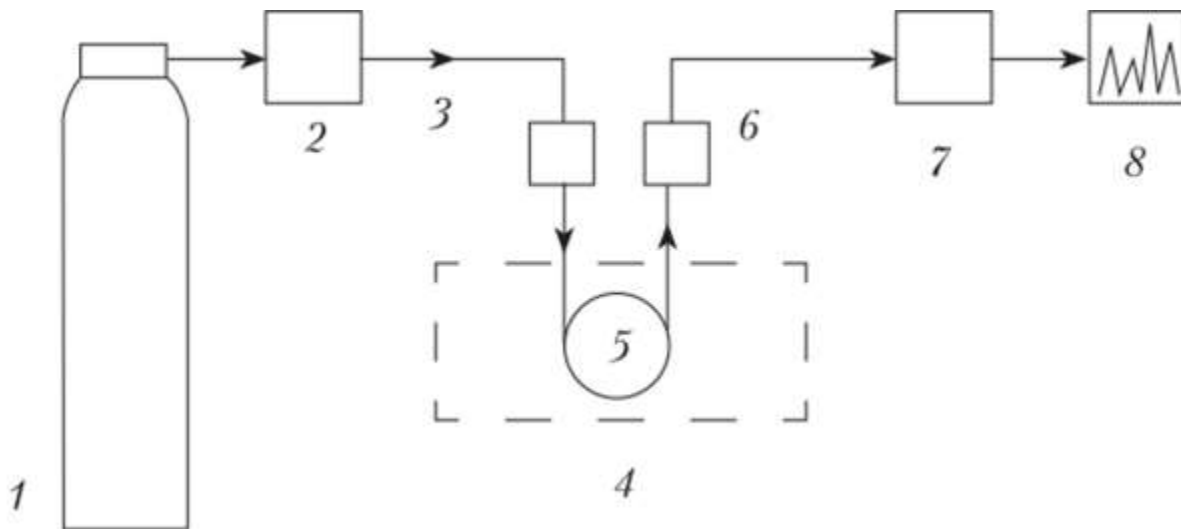


Рис. 3.4 - Принципова блок-схема газового хроматографа:

1 - балон з газом-носієм; 2 - блок підготовки газу; 3 - випарник; 4 - термостат; 5 - хроматографічна колонка; 6 - детектор; 7 - підсилювач; 8 – реєстратор.

Сорбційна здатність речовин істотно залежить від температури. Для виключення впливу коливання температури на результати, колонку поміщають в спеціальну камеру-термостат, температура якої встановлюється і підтримується термостатом 4. У разі необхідності температура колонки в процесі поділу може змінюватися за певною програмою за допомогою блоку програмування температури.

Одну з хроматограм, отриманих в процесі дослідів наведено на рис. 3.5. Піки на хроматограмі відповідають кількості отриманого компонента паливного газу для певного складу відходів.

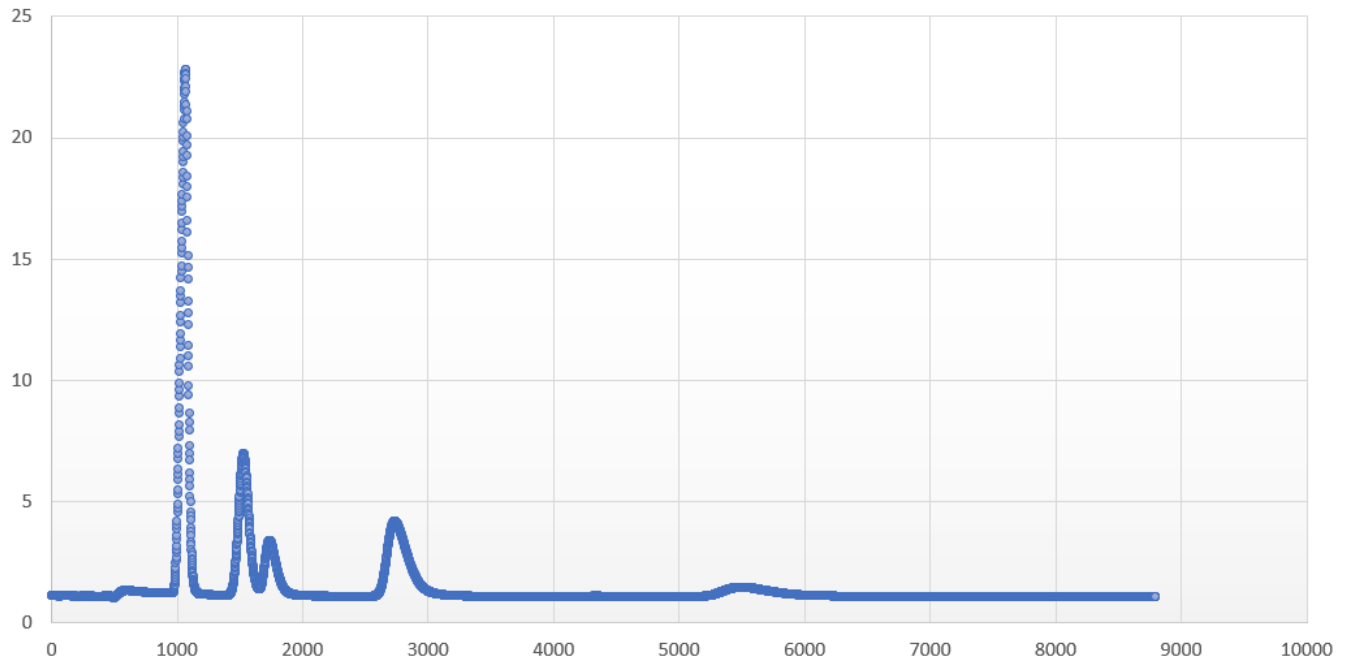
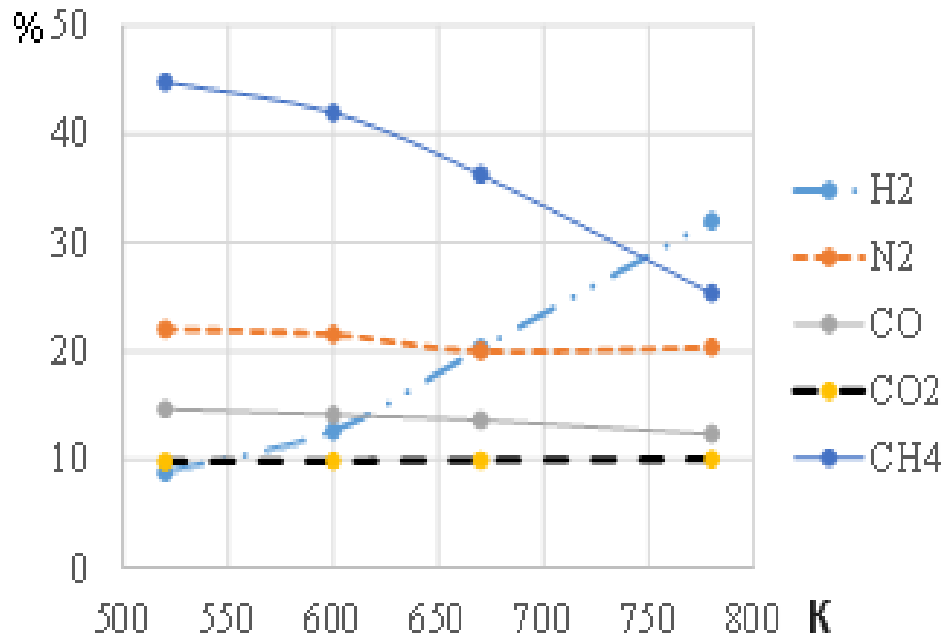


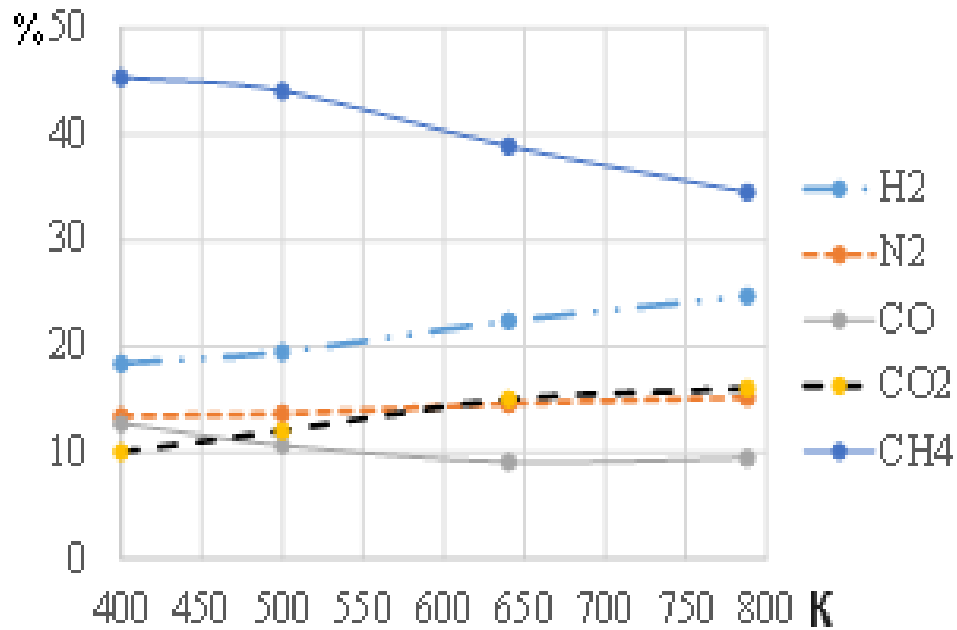
Рис.3.5. Хроматограма виходу компонентів паливного газу під час проведення дослідів

На підставі отриманих даних за допомогою хроматографічного аналізу, побудовано узагальнюючі залежності виходу компонентів паливного газу від температури наведено на рис. 3.6.

Як ми бачимо з отриманих результатів, основний вплив на склад паливного газу оказує температура процесу та склад сировини. Отримані дані за своїм характером корелюються з теоретичними розрахунками, отриманими в другому розділі.



a



б

Рис. 3.6 - Масова доля продуктів термічної деструкції поліетилену як функція температури: *a* – для полімерів із ТПВ, *б* – для полімерів із медичних відходів.

Результати досліджень щодо зміни маси відходів наведені в узагальнюючій таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – дослідження фізичних характеристик та зміни маси відходів

Найменування показника	Значення		Примітки
	Полімери із ТПВ	Полімери із медичних відходів	
Діапазон температур процесу термічного розкладання, °С	170-380		
Вага відходів, що завантажують в реактор, г	1500		
Фракція	15-50 мм	10-100 мм	Пластики, поліпропілен, ПВХ, мінеральна вата, метали
Отримано в процесі піролізу, г:			
Вода	219	48	Рівень температур 110...120 °С
Рідка горюча фаза вуглеводнів (без розподілу на фракції)	498	815	Рівень температур 170...360 °С
Зола з вуглецем та залишками органічних речовин:			З включеннями металів
- мінеральні речовини	151	71	
- вуглець (пірокарбон)	73	41	
- залишки органічних речовин	70	9	
РАЗОМ:	<u>294</u>	<u>121</u>	
Горючий газ (розрахований як залишок маси)	489	516	Горить стабільно на типовому пальнику ZAI (Кромшредер)

Попередні висновки

1. Паливний газ, що виділяється в процесі термічного знешкодження, починаючи з середньої температури в реторті 170 °С є горючим та може бути спалений з використанням стандартних пальників. Його кількості достатньо для підтримання температури процесу розкладання за умови якісної ізоляції реактору

та герметичності газового тракту. Набір температури охолодженого реактору після завантаження доводилось здійснювати з використанням допоміжного палива.

2. Сконденсована рідка фракція є горючою легкозаймистою речовиною. Кількості рідини, що було отримано в лабораторній установці за один цикл, недостатньо для проведення детального аналізу складу та характеристик цієї рідини. Треба відмітити, що у лабораторній установці, виходячи з її розмірів та допустимого спрощення моделювання процесів, створені найгірші умови для повноти процесу термодеструкції.

3. В ході досліджень було встановлено, що лабораторна установка з робочим об'ємом реактора 1,5 дм³ має наступні недоліки:

- низька теплоінерційність теплоізолюваної камери не дозволяє з високим ступенем вірогідності спрогнозувати питомі витрати паливного газу на власні потреби, а саме – підтримання температури в реторті на рівні + 210...480 °С.

- неможливість фізично завантажити в реактор відходи в такому вигляді, в якому вони поступають зі станції сортування ТПВ або з фармацевтичних підприємств, тобто без попереднього подрібнення.

Слід зауважити, що навіть система механічного перемішування відходів в стаціонарній реторті не дасть змоги здійснити 100 % розкладання органічних складових відходів, що пояснюється наявністю тупикових нерухомих зон, в яких складаються умови для «капсулювання» органічних складових всередині оплавлених конгломератів.

З урахуванням вищенаведеного, подальші дослідження проводилися із застосуванням дослідної одноретортної піролізної установки періодичної дії, що мала реальні, робочі розміри.

3.4 Технічний опис і характеристики дослідної установки

Принципова схема дослідної установки надана на рис. 3.7.

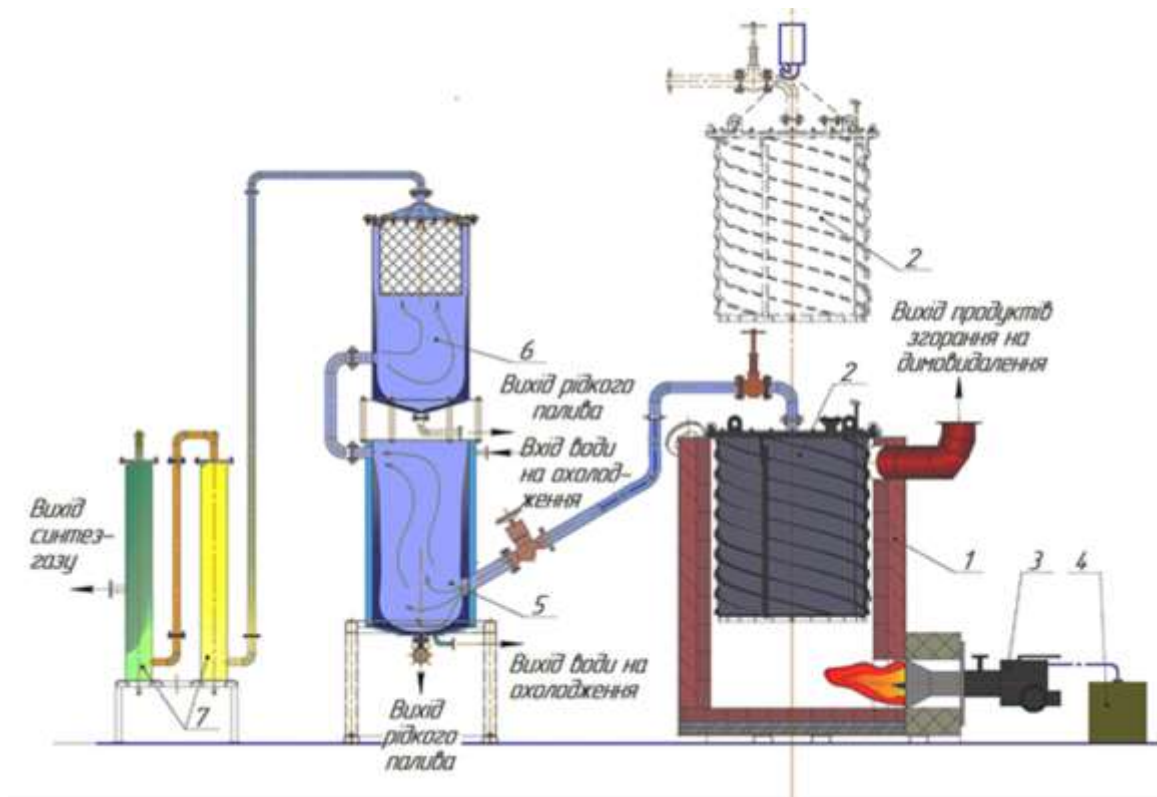


Рис. 3.7 - Схема дослідної одноретортної піролізної установки 1 – реактор одноретортний піролізний; 2 – реторту; 3 - універсальна автоматична система опалення на піролізному рідкому та газовому паливі; 4- ємність видаткова з піролізним рідким паливом; 5,6 – колона охолодження; 7 - масловологовідділювач, фільтри газові, гідрозатвор.

Реактор – є основною частиною установки, включає металевий каркас, всередині якого встановлена футерівка з жаростійкої цегли марки ША-47 та теплова ізоляція у вигляді базальтових волокнистих матів. В середину реактору встановлювали сталеву реторту з робочим об'ємом $1,3 \text{ м}^3$ - рис.3.8. В комплекті було три однакових реторти, що дозволяло організувати цілодобовий режим роботи: одна реторта знаходиться в реакторі, друга – завантажується відходами, третя – охолоджується зовнішнім повітрям. В нижній частині реактору встановлена

система опалення, що могла працювати на твердому паливі (дрова, пелети). Також було встановлено блочний газовий пальник, що працював на продуктах піролізу.



Рис 3.8 – Реторта з завантаженими відходами

Колона охолодження – триступінчастий апарат повітряного охолодження. Призначений для конденсації, збирання та відведення рідкої фракції. Газо-парова суміш, що випаровується в процесі нагріву в реторті, трубопроводом підводиться до нижньої секції колони, потім байпасним трубопроводами, послідовно, підіймається за рахунок остаточного тиску, в середню та верхню секції колони. При цьому здійснювалось охолодження, конденсація та збирання рідини в нижніх частинах секцій. Верхня секція заповнена нерегулярною насадкою для краплевловлювання. Періодично рідина з секцій колони відводилась, разом або окремо збиралась в металеві ємності та зважувалась.

Система доохолодження і очищення газів складається з теплообмінників (радіатор) для природнього доохолодження неконденсованої (газової) фракції та контактного теплообмінника (газові охолоджувачі) для промивки газів від «хвостів» важких вуглеводних сполук. Кожен з теплообмінних апаратів обладнаний зливним пристроєм для періодичного звільнення від залишків рідини.

Отримана газова фракція – «паливний газ» - направляли або на пряме спалювання в реактор, або на накопичення в газовий ресивер (ємність сталева, об'ємом 10 м³).

Загальний вигляд дослідної установки наведено на рис. 3.9.



Рис.3.9. Загальний вигляд дослідної установки

3.5 Розрахунок теплового балансу дослідної установки при термічній деструкції полімерів

Вихідні дані для розрахунку

В сталеву герметичну реторту з робочим об'ємом 1,3 м³ завантажуються відходи після лінії сортування, що уявляють відсів поліетилену низького тиску. Реторта вказаного об'єму вміщує 320 кг відходів (практичний досвід), за умови реальних лінійних розмірів часток відходів 20...300 мм та ручного завантаження. Температура начала процесу 20 °С, температура завершення процесу 500 °С. Залишок вільного об'єму в реторті (практичне значення, розраховано зважуванням залитої разом з твердими відходами води) складає 0,9 м³. Цей об'єм на початку процесу заповнений повітрям. Початкова вологість відходів складає 7 % по вазі (22,4 кг).

Вага футерівки та теплоізоляції реактора складає 1750 кг. В складі футерівки – цегла шамотна марки ША-47 та теплоізоляційний волокнистий мулітокремнеземний матеріал марки МКРР-130. Робочий шар футерівки прогривається до температури 800 °С. Матеріал корпусу реторти – сталь-3, вага 950 кг. Після завантаження відходів, реторта закривається герметичною кришкою, в якій є патрубок для відведення продуктів термічної деструкції, далі реторта встановлюється в корпус реактору, вмикається система перемішування відходів, вмикається система опалення реактору і починається прогрів установки шляхом спалювання газоподібного та рідкого палива, отриманого з відходів у попередні цикли роботи. Робочий гарячий цикл – 6 годин. Середня температура зовнішньої стінки корпусу реактору складає 65 °С. Розрахунки проводились по середній теплоємності в температурному діапазоні.

Статті витрат:

- теплота на розігрів футерівки (теплоаккумуляція) $q_{\text{фут}} = 364\,700$ кДж;
- теплота на нагрів металу реторти $q_{\text{мет}} = 258\,552$ кДж;
- теплота на нагрів повітря в реторті $q_{\text{пов}} = 574$ кДж;
- теплота випаровування води з відходів $q_{\text{вод}} = 51\,520$ кДж;
- теплота нагріву, деполімерізації та пароутворення $q_{\text{пол}} = 264\,960$ кДж;
- сумарні витрати теплоти за цикл нагріву через огорожувальні конструкції складають $q_{\text{ст}} = 1\,069\,200$ кДж.

В статтю витрат також входить теплота, витрачена на нагрів твердого зольного залишку, що складає, за умови повного завершення процесу термічної деструкції, від 2 до 5 % за масою. В розрахунок було прийнято значення 5 % (16 кг). Якщо прийняти середню калорійність зольного залишку як калорійність пірокарбону, втрати теплоти з золюю складає $q_{\text{зшв}} = 11\,040$ кДж. Разом витрати теплової енергії на технологічний процес: $Q_{\text{затр}} = 2\,020\,546$ кДж (68,9 кг у.п.). Залишок відходів поліетилену (горюча маса), без води і зольної складової становить 281,6 кг.

Витрати теплоти розраховуються окремо, методом послідовних наближень, у відповідності до кількості витраченого палива на процес. Разом витрати теплової енергії з продуктами згоряння, що відходять, складає:

$$Q_{\text{вих газ}} = 2\,016\,000 \text{ кДж (68,8 кг умовного палива)}.$$

Сукупні втрати теплової енергії по балансу: 4 036 546 кДж (137,7 кг умовного палива).

Статті корисного прибутку:

В процесі низькотемпературного піролізу виробляється газоподібне паливо та рідке паливо. Співвідношення між кількістю газоподібного палива (паливного газу) та рідкого (вуглеводного) палива залежить від морфології видів поліетилену та динаміки нагріву. Як слідує з опублікованих практичних даних та результатів власних досліджень з використанням лабораторної установки, у взятому для розрахунку діапазоні температур нагріву, виділяється 35 % (в нашому випадку 98,6 кг) по масі паливного газу з середньою калорійністю 21 176 кДж/кг та 65 % (в нашому випадку 183 кг) по масі рідкого вуглеводного палива з середньою калорійністю 37 800 кДж/кг (розділ 2, таблиця 2.6).

Таким чином, корисна тепла енергія від виробленого паливного газу складає:

$$Q_{\text{синт газ}} = 2\,087\,107 \text{ кДж (71 кг у.п.)};$$

Корисна тепла енергія від виробленого рідкого палива складає:

$$Q_{\text{рідке паливо}} = 6\,918\,912 \text{ кДж (236 кг у.п.)}.$$

Сукупна вироблена тепла енергія складає: 9 006 019 кДж (307 кг у.п.).

Відповідно, з 307 кг у.п. витрачається на процес перероблення 138 кг у.п. Різниця, яка складає 169 кг у.п. (55 % - розрахунковий ККД процесу) є товарним продуктом у вигляді рідкого або газоподібного палива, та може бути реалізована для використання на будь-якому іншому паливовикористовуючому обладнанні.

Для порівняння, якщо здійснюється пряме спалювання в енергетичному котлі поліетилену в рівнозначній кількості, що, з урахуванням вологості і зольності складає, що має середню теплоємність 32 300 кДж/кг (вологість, засміченість тощо)

то з 281,6 кг горючої частини відходів маємо 9 095 680 кДж (310 кг у.п.). При цьому завдається значна шкода навколишньому природному середовищу та обладнанню.

Слід зазначити, що у розрахунку прийняті найгірші умови – працює одиночна установка, процес – періодичний, що пов'язано з необхідністю прогріву завантажених відходів і реторти, фактично, з температури приміщення цеху, прогріву футерівки. В кінці циклу відбувається примусове повітряне охолодження реторти для можливості її зняття вантажопідйомними механізмами. В результаті, загальні реальні витрати робочого часу складають 8 годин (0,5 годин на завантаження, 6 годин на нагрів та термічну деструкцію, 1,5 години на охолодження та знімання реторти). При інженерній проробці дослідно-промислового застосування технології, були враховані негативні аспекти одиночної установки шляхом побудови переробних ліній в складі 3-6 установок, що мають працювати зі зміщенням часового графіку завантаження-вивантаження.

3.6 Умови проведення досліджень з використанням дослідної установки

Дослідження проводилися на території українського підприємства- оператора з оброблення безпечних та небезпечних відходів. Дослідна установка розроблена та побудована під керівництвом і за безпосередньої участі автора.

Для досліджень були отримані репрезентативні зразки відходів – відсів або «хвості» від одного з українських спеціалізованих підприємств – оператору поводження з відходами. Було отримано зразки поліетилену високої щільності, низької щільності, поліпропілену та відходів моторних та трансмісійних мастил. Дослідні зразки відходів розміщували всередині реторти. Зверху реторту щільно закривали кришкою, на якій розташовані вихідний патрубок паро-газової суміші деструкції, термопара в захисному чохлі, система механічного перемішування відходів в реторті. Реторта встановлювалась в реактор із універсальною системою опалення, та патрубком відведення продуктів згорання. Вихідний патрубок з реторти з'єднаний перепускним шлангом із газовим охолоджувачем із водяною

сорочкою, який, у свою чергу з'єднаний трубками із системою очищення, охолодження та фільтрації газів.

Перший розігрів здійснювали із застосуванням дизельного пального. Надалі переходили на спалювання виробленого в процесі деструкції паливного газу або сконденсованої рідини. Відходи нагрівалися в реторті без доступу повітря. Після реторти гази деструкції охолоджувалися послідовно в колоні-охолоджувачі та системі очищення, охолодження і фільтрації до температури, прийнятної для відбору проб (приблизно 40 °С).

В процесі розкладання полімерів відбиралися проби отриманого паливного газу. Надалі проводили аналіз складу і характеристик сконденсованих рідин та здійснювали розрахунки з ціллю визначення калорійності. В ході процесу розкладання, зважували зразки матеріалу. Зразки з лабораторної установки зважували на електронних вагах з погрішністю 0,01 грам. Установку, а саме реактор, зважували методом тензометрії з погрішністю 10,0 г.

3.7 Дослідження характеристик рідин і газів, отриманих після термічної деструкції вуглеводневмісних відходів

Для дослідження отриманого в ході випробувань сконденсованого рідкого продукту а саме: встановлення теплоти згоряння, вологості, зольності та температури спалаху було відібрано пробу – частина рідини до 500 мл.

Дослідження відібраної проби здійснювались за стандартних умов. Для дослідження на умовну в'язкість було відібрано пробу – частина рідини до 50 мл. Результати заміру показників проби на віскозиметрі SV-10 (Японія) подано у
За допомогою хроматографу досліджували наявність води та парафінів

Умови досліджень:

- Детектор – MSD, режим іонізації EI, SCAN (38-700 m/z).
- Метод GC/MS. Умови заміру спектрів для води:
- Колонка: Innowax 30m×0,25mm×0,25µm;

- Режим розділення – ізократичний 60 °С 5 хв.;
- Швидкість потоку через колонку – 1 мл/хв, газ-носії гелій;
- Температура випаровувача 250 °С;
- Режим введення проби split 1:100;
- Об'єм інжекції 1 мкл;
- Детектор – MSD, режим іонізації EI, SCAN (10-200 m/z).

Вміст насичених ациклічних вуглеводнів (алкани, парафіни) складає 9.01 %. Сірковмісних компонентів не виявлено.

Для дослідження показнику температури застигання було відібрано пробу – частина рідини до 100 мл. Результати заміру показника проби на октанометрі SHATOX SX-300 свідчать, що температура застигання зразку по діелектричній проникності становить - 28...-5 ± 2°С.

З урахуванням вищенаведеного, сформовано підсумкову таблицю результатів щодо основних характеристик рідкого палива (см. табл. 3.4.)

Таблиця 3.4 Основні фізико-хімічні характеристики отриманої рідини з різних видів відходів

Найменування показника	Метод випробувань	Рідина з відходів мастил (моторні, трансмісійні)			Рідина з відходів поліетилену низької (LDPE) та високої (HDPE) щільності			Рідина з відходів поліпропілену (PP, PPC)			Нормативне значення
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	
Щільність при температурі 20°C, кг/м ³	ГОСТ 3900	883,9	882,3	880,1	889,3	889,1	888,6	891	890	889,4	Не нормується
В'язкість (умовна), сСт	ГОСТ 6258										8,0
- при 50 °С		2,84	2,82	2,80	2,97	2,95	2,93	2,99	2,98	2,96	
- при 80 °С		2,19	2,1	2,04	2,89	2,84	2,77	2,91	2,88	2,81	
Температура застигання, °С	ГОСТ 20287	- 28,8	- 29	- 29,2	- 4,9	- 5	- 5,2	- 3,9	- 4	- 4,1	Не нормується
Вміст води, % мас.	ГОСТ 2477	Сліди	Сліди	Відс.	Сліди	Відс.	Відс.	Сліди	Сліди	Відс.	Сліди
Температура сполоху (закр. тигель) °С	ГОСТ 6356	48,8	48	44	56	54	49	67	65	61	Не менш ніж 45
Вміст золи, % мас.	ГОСТ 1461	0,045	0,015	0,009	0, 22	1,9	1,1	Відс.	Відс.	Відс.	0,02
Вміст сірки, % мас.	ASTM D 4294	0,51	0,44	0,009	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	1,1
Вміст парафінів, % мас.	ASTM D 6733	Сліди	Сліди	Сліди	30	27	21	25	23	19	
Колір	Візуально	Темно-коричневий			Світло-коричневий			Світло-коричневий			Від світло-коричневого до чорного
Фракційний склад, % при °С		10 % - 98 20 % - 125 30 % - 137 40 % - 145 50 % - 157 60 % - 189 70 % - 235 80 % - 265 90 % - ---			10 % - 65 20 % - 87 30 % - 135 40 % - 141 50 % - 152 60 % - 169 70 % - 226 80 % - 231 90 % - ---			10 % - 55 20 % - 74 30 % - 128 40 % - 138 50 % - 159 60 % - 166 70 % - 218 80 % - 229 90 % - ---			Не нормується

Додатково було проведено дослідження щодо термічної деструкції подрібнених пластикових відходів, а саме. RDF. Для порівняння показників брали також відходи мастил.

Дата проведення випробувань: 03-04.01.2020 р.

Місце проведення випробувань: Україна, м. Дніпро, ДП «Дніпровський машинобудівний завод».

Найменування, шифр зразків: EBS-22, EBS-11.

Загальні результати балансових досліджень надані в таблиці 3.5.

Тверді побутові відходи, зі складу яких необхідно виділяти полімерні відходи, мають дуже широку морфологію, яка є змінною в залежності від регіону та навіть пори року. На практиці, зі складу відходів найчастіше виділяють компоненти т. з. RDF – твердого вторинного палива, а саме: папір, дерево, полімери, дрібний відсів.

Тому в циклі досліджень було виконано ряд експериментів з переробки складових RDF, що також відображено в табл. 3.5.

За результатами балансових досліджень, що наведені в табл. 3.5 можливо зробити висновок, що при переробці усередненого складу полімерних матеріалів термічною деструкцією кількість корисних продуктів, а саме, паливного газу та рідкої фракції залежить в першу чергу від наявності у суміші відходів LDPE, HDPE, наявність яких знижує кількість цільового продукту.

Результати досліджень із застосуванням дослідної установки, наведено в таблицях 3.5, 3.6.

Таблиця 3.5 – Результати балансових досліджень для різних груп відходів

Найменування параметру	Значення для певного виду відходів					
	Відходи мастил	Відходи LDPE, HDPE	Відходи PP, PPC	RDF EBS-22	RDF EBS-11	Відходи мастил+ суміш різних твердих відходів
Діапазон температур термічного розкладання, °C	310...480	190...320	255...380	180...380	170...360	310...490
Протяжність циклу термодеструкції, год	4	4	4	4	4	4
Вага відходів, що завантажували в реактор, кг	200	200	200	200	200	200
Фракція, мм	Рідина	10...150	10...70	10...20	30...70	Рідина + крупна (від 150 мм)
Отримано в процесі термічної деструкції, кг:						
- води	16	12	9	37	24	19
- рідкої горючої фази вуглеводнів	160	119	146	60	70	148
- твердий залишок, в тому числі						
а) вуглець	---	7,2	3,1	30,8	19,2	4,2
б) мінеральна частка	4,5	3,8	1,5	21,3	17,4	5,8
в) органічна частка	---	3	0,4	8,9	7,4	---
- паливний газ	19,5	55	40	42	62	23
РАЗОМ:	200	200	200	200	200	200

Таблиця 3.6 - Результати аналізу середнього складу паливного газу

№ п/п	Найменування компоненту	Значення, %
1.	Водень H ₂	22,404
2.	Азот N ₂	4,681
3.	Оксид вуглецю CO	10,675
4.	Диоксид вуглецю CO ₂	3,737
5.	Метан CH ₄ + важкі вуглеводні	58,503
РАЗОМ:		100

За складом отриманого паливного газу з табл.3.6 було розраховано його нижчу теплотворну здатність. Як зазначено в розділі 2 цієї роботи, наближену оцінку теплотворної здатності дозволяє виконати відома емпірична формула Менделєєва.

Узагальнена розрахована нижча теплотворна здатність для паливного газу, склад якого наведено в табл.3.6, становить $Q_p^H=24,758$ МДж/м³ (5914 ккал/м³).

Висновки за розділом 3

1. Розроблено та змонтовано лабораторну установку, на якій з різних видів полімерних відходів було отримано альтернативні енергоносії: рідке вуглеводневе паливо та паливний газ.

2. На підставі отриманих на лабораторній установці даних, запроєктовано та впроваджено дослідну установку вдосконаленої конструкції. При цьому дослідна установка знаходилася в режимі штатної експлуатації підприємством – оператором з оброблення відходів.

3. Проаналізовано отримані дані щодо компонентів піролізу відходів різного складу із застосуванням відомих методів хроматографії.

4. Встановлено критичні значення температур в реторті, що характеризують послідовність стадій термічного знешкодження відходів, а саме: від 20 °С до 110 °С – розігрів та початок випарювання води; від 110 до 170 °С – повне випарювання води з відходів; від 170 до 280 °С – процес термічного розкладання полімерів в складі відходів; від 280 до 420 °С – процес розкладання та переводу в парову фазу відходів мастил та суміші мастил з іншими групами відходів; від 420 до 500 °С – завершення процесів розкладання органічних речовин та «прокалювання» залишку.

5. В ході роботи отримані і проаналізовані зразки паливних газів. Практично підтверджена можливість спалювання таких газів на штатних газових пальниках без додаткового переобладнання та переналагоджування.

6. Одночасно виявлено, що на обладнанні зі стаціонарною ретортою, як з механічним перемішуванням, так і без нього, добитися повного розкладання органіки з відходів можливо тільки при сумісній термодеструкції рідкої та твердої фракцій відходів.

РОЗДІЛ 4

ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДХОДІВ. ВИРОБНИЦТВО ТА ВИКОРИСТАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ЕНЕРГОНОСІЇВ

4.1 Впровадження дослідно-промислового зразка обладнання на основі стаціонарної ретортної установки

4.1.1 Вихідні умови

Для продовження досліджень процесів термічного розкладання вуглеводневмісних складових ВДЕ, з урахуванням отриманих результатів експериментальних досліджень та наявного технічного завдання від підприємства-переробника відходів, було розроблено та побудовано дослідно-промисловий зразок установки для термічної деструкції відходів. За основу була прийнята відома установка піролітичного перероблення полімерних відходів стаціонарна одноретортна [104]. З урахуванням напрацювань, отриманих автором під час виконання досліджень на лабораторному та дослідному обладнанні, було внесено ряд конструктивних змін задля покращення показників роботи вищеназваної системи. На цій підставі було отримано Патент на корисну модель, де автор виступає сорозробником [75].

Основна ціль – практична апробація оптимізованої технології термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з отриманням енергоносіїв.

Основні вимоги до дослідно-промислового зразка можна сформулювати наступним чином:

- обладнання повинно реалізувати технологічний процес низькотемпературного піролізу та газифікації;
- обладнання повинно забезпечити максимальну утилізацію комерційно не цікавих як вторинна сировина відходів, а саме: відсів (непотріб) полімерів від ліній сортування ТПВ, автомобільних пластиків, моторних, індустриальних олиव та емульсій.

4.1.2 Етапи розробки

На попередньому етапі були проведені перемовини в Інституті газу НАН України щодо можливості впровадження обладнання на території діючого підприємства – міської сміттесортувальної станції м. Астана, Республіка Казахстан. Сторонами реалізації проекту виступали дві юридичні особи РК: ТОО «Каз Рисайкл Сервіс» (замовник) та ТОО «КазОйл Рисайклінг» (виконавець). Автору, як представнику Інституту, було запропоновано участь у реалізації даного проекту в якості наукового консультанта.

На першому етапі був виконаний Техніко-економічний розрахунок. Основна мета – підтвердити економічну доцільність реалізації проекту.

На другому етапі виконувались конструктивні доопрацювання базової конструкції установки для термічної утилізації побутового непрямого з виробленням рідкого вуглеводневого палива в якості альтернативи для спалювання в енергетичних установках замість дизельного пального та мазуту.

На третьому етапі було виконано Техніко-економічне обґрунтування, розроблено технічний проект, поставлено завдання щодо виконання розділів Робочого проекту ділянки по виробництву альтернативного палива.

На четвертому етапі, у відповідності з доопрацьованою робочою документацією, під супроводженням автора, на території РК було виготовлене обладнання і комплектуючі дослідно-промислової установки.

На п'ятому етапі, за безпосередньою участю автора, було виконано збирання, монтаж, пускові та налагоджувальні роботи, виведення на проектну потужність.

На заключному етапі було виконано відпрацювання режимів, підбір оптимальних режимів роботи, лабораторні дослідження показників отриманих енергоносіїв (синтез-газу – для внутрішніх потреб підприємства; рідкого вуглеводневого палива – як цільового товарного продукту для реалізації стороннім споживачам), виконано аналіз повноти перероблення відходів, що завантажуються та оптимізація вагового співвідношення відходів. Лабораторні дослідження повинні

були підтвердити, чи можуть бути отримані енергоносії альтернативною дизельному пальному та мазуту при спалюванні на енергогенеруючих установках. На протязі 6 місяців здійснювалось «напрацювання на відмову», визначались недоліки та слабкі місця, проводилось оперативне конструктивне вдосконалення обладнання.

4.1.3 Практична доцільність

Як було вказано раніше, практичне впровадження передбачалося на базі існуючого діючого спеціалізованого підприємства столиці РК.

Згідно з попередніми дослідженнями, біля 10 % всього непотребу складали полімерні відходи, які до реалізації впровадження пресувалися в брикети високої щільності (700...800 кг/м³), ув'язувалися проволокою та відправлялися для депонування на полігон ТПВ. При цьому повністю втрачалась цінна енергетична складова цієї групи відходів.

Для вирішення проблеми поводження з відходами, наприкінці 2012 р. в м.Астана був запущений сміттесортувальний комплекс «Алтин-ТЕТ» виробничою потужністю до 1000 тон відходів на добу. Комплекс має в своєму складі завод по сортуванню сміття, а також додаткові підприємства по переробці відсортованої вторинної сировини. На підприємстві використані технології провідних європейських виробників обладнання для переробки вторинної сировини, таких, як:

- Sorema (Італія) - переробка відсортованої ПЕТ - тари в ПЕТ - флекси;
- SML (Австрія) - виробництво ПЕТ - пластин з ПЕТ - флексів;
- Technova (Італія) - грануляція поліетилену;
- Makron (Фінляндія) - переробка паперової макулатури у високоефективний звукоізоляційний матеріал «Ековата».

4.1.4 Розташування нового обладнання в структурі діючого об'єкту

На рис. 4.1. представлено розташування ділянки утилізації цеху на генплані сміттесортувального комплексу «Алтин-ТЕТ».



Рис. 4.1 - Розташування виробничого приміщення з відділенням для переробки відсіву ліній сортування.

Характеристики приміщення під розміщення комплексу термічної деструкції відходів. Технологічне обладнання розміщується в частині одноповерховій будівлі, що є частиною цеху сортування твердих побутових відходів. Габаритні розміри - 24*48 м, висота до покрівлі 9 м,. Площа поділена на дві частини - приміщення піролізних установок та приміщення енергогенеруючого обладнання – енерговузол. Приміщення піролізних установок має розміри у плані 24*42 м, енерговузол – 24*6 м. Приміщення обладнанні всіма необхідними інженерними мережами, вантажопідйомним обладнанням та відповідають вісім вимогам щодо промислової безпеки.

На фасадній частині приміщення є дві брами. Ширина воріт – 4,0 м, висота – 5,0 м. Ворота № 1 та ворота № 2 обладнані тепловими завісами, теплоносій в яких підігрівався від технології.

4.1.5 Технічний опис і основні параметри елементів обладнання

4.1.5.1 Призначення та склад

Дослідно-промислова установка (далі – «Установка») термічної деструкції складається з двох ліній, в кожній по три модуля.

Установка призначена для безпечної та повної термічної утилізації відходів наступних видів:

- тверді, рідкі, пастоподібні вуглеводневмісні відходи;
- оливи, відходи олив різних типів;
- пластики, поліетилен, поліпропілен;
- Інші види відходів.

В якості готового товарного продукту, установка повинна була виробляти такі енергоносії:

- газ паливний;
- пальне рідке вуглеводневе.

Основна особливість - здійснення процесу піролітичної переробки в герметичній сталевій реторті спеціальної конструкції з розвиненим ребруванням зовнішньої поверхні теплообміну, яке призначене для організованого омивання димовими газами зовнішньої поверхні реторти та інтенсифікації процесу теплопередачі.

При виході лінії на квазістаціонарний режим, який передбачає, що один модуль протягом певного часу проходить цикл – завантаження сировиною-термічна обробка-охолодження та розвантаження - потреба процесу піролізу в реторті в тепловій енергії покривається за рахунок спалювання в підретортному просторі реактора піролізного газу. Турбулізація потоку газу завихрювачем-стабілізатором горіння, в сукупності з подачею оптимальної кількості окислювача (коефіцієнт надлишку повітря на горіння від стехіометричного співвідношення 1,15), досить високим ступенем теплонапруженості камери згорання, забезпечують ефективний теплообмін в ході термотехнологічного процесу вироблення сировини.

Конструктивні особливості реактора дозволяють мінімізувати втрати енергії у навколишнє середовище, з механічним та хімічним недопалюванням.

Схема лінії в плані наведена на рис. 4.2.

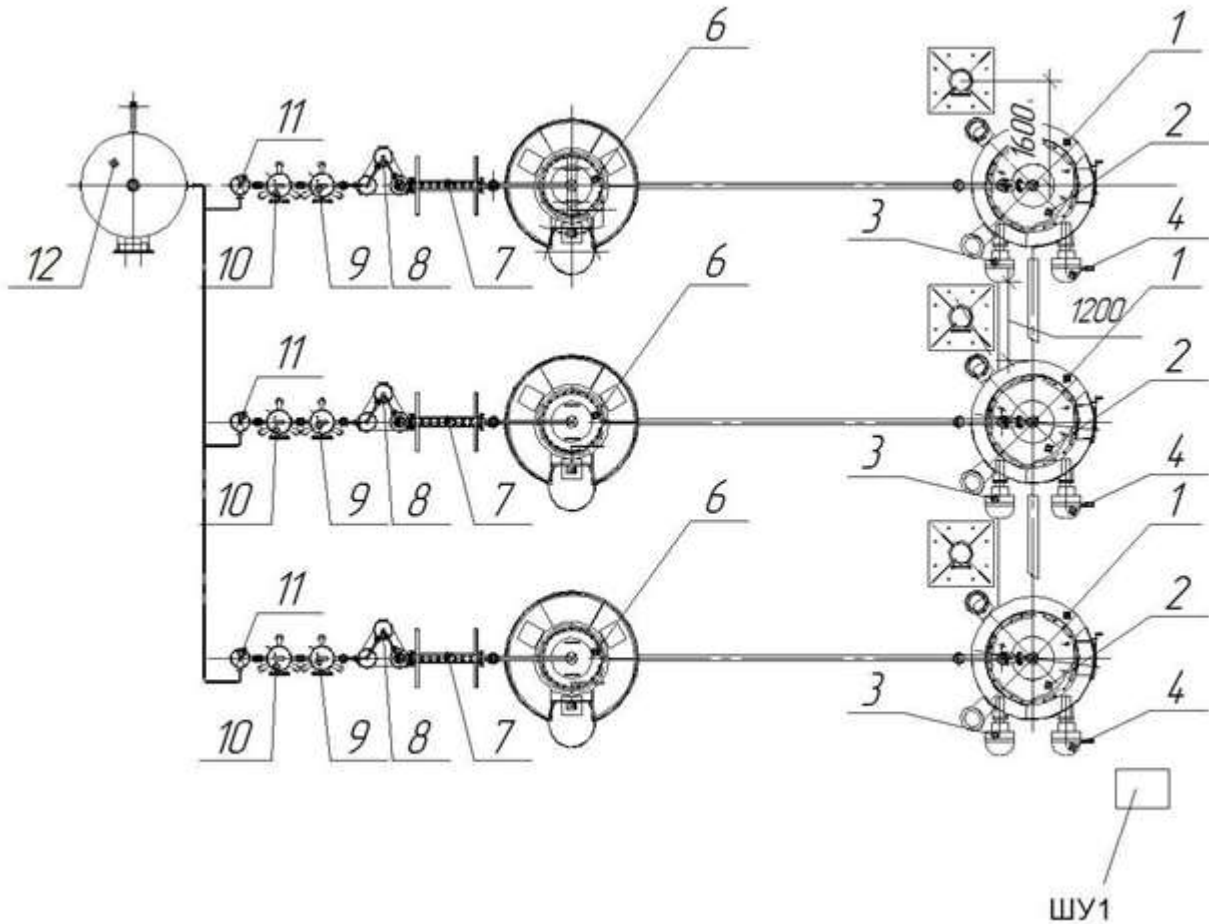


Рис. 4.2 – Схема лінії з трьома модулями: 1 – реактор одноретортный пиролизный; 2 – реторта; 3 - универсальная автоматическая система отопления на пиролизном жидком топливе; 4 – универсальная автоматическая система отопления на пиролизном газовом топливе; 5 - колонна охлаждения; 7 – радиатор охлаждения; 8 – маслоотделитель; 9,10 - фильтры газовые; 11 – гидрозатвор; 12 - газгольдер

Модуль лінії на один реактор складається з наступних основних вузлів та конструктивних елементів:

- реактор одноретортний піролізний з ретортою із зовнішнім оребренням, із системою пінопридушення в реторті з автоматичною системою опалення, що працює на вуглеводному рідкому паливі та піролізному газі власного виробництва;
- колона охолодження двоступінчаста з комбінованим повітряним та водяним охолодженням;
- блок очищення та осушення піролізних газів: мастиловологовідокремлювач, фільтри газові, гідрозатвор;
- ресивер модуля з контрольованим тиском піролізних газів;
- система відведення та збору піролізних рідин від кожного ступеня колони охолодження;
- система КВП та Автоматизації, що забезпечує роботу в автоматичному, напівавтоматичному та ручному режимах;

Автор роботи безпосередньо приймав участь у розробленні вузлів та елементів установки, а також приймав безпосередню участь монтажних, збиральних, пускових та налагоджувальних роботах.

4.1.5.2 Опис конструктивного устрою лінії.

Схему взаємного розташування обладнання однієї лінії термічної деструкції відходів наведено на рис. 4.3., а загальний вигляд змонтованої лінії на рис. 4.4.

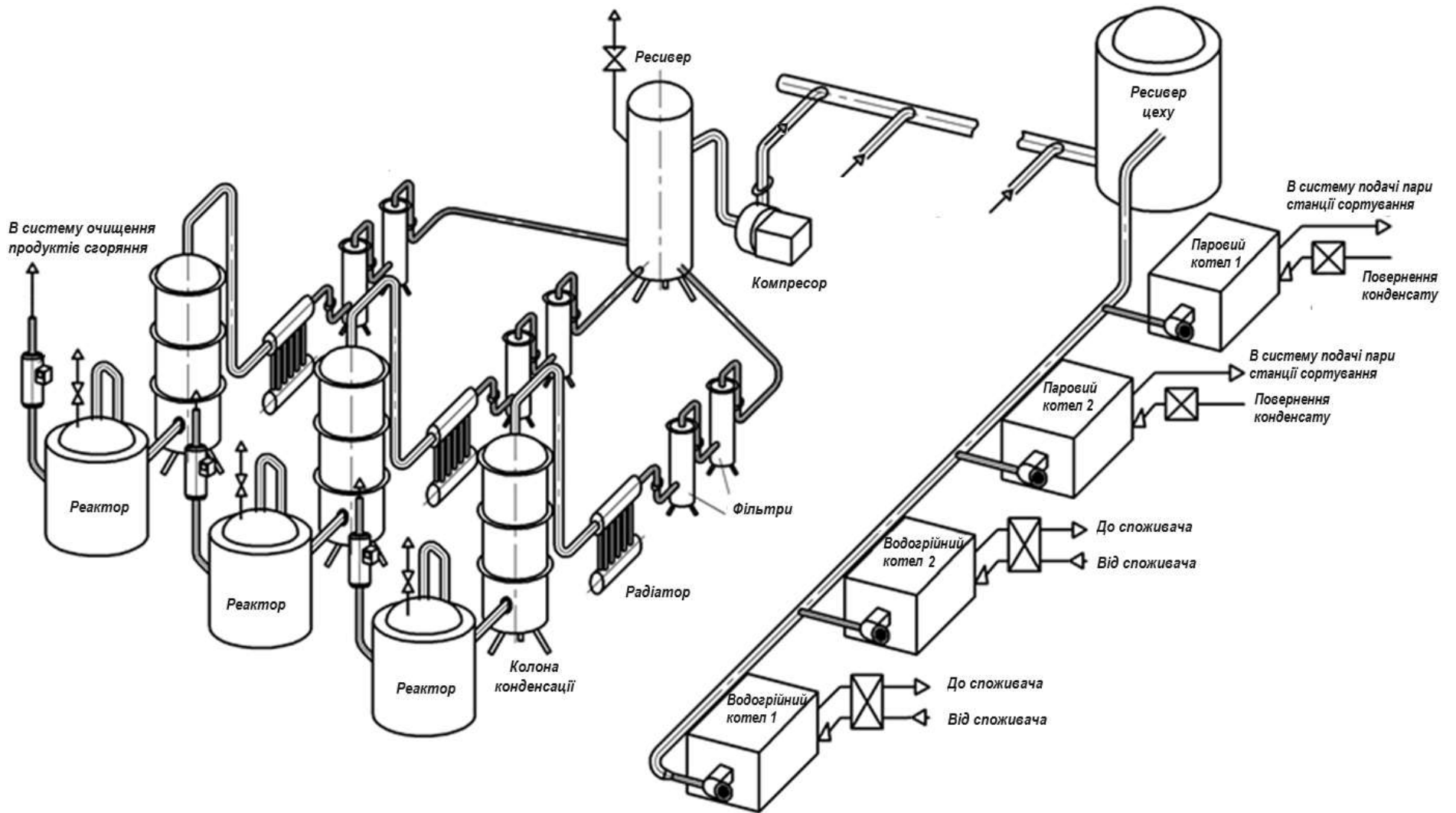


Рис. 4.3.- Схема взаємного розташування обладнання однієї лінії термічної деструкції відходів



а



б

Рис. 4.4 - Загальний вигляд виробничої лінії (а) з трьома реакторами (б) в м. Астана, Республіка Казахстан

Лінія складається з трьох паралельних модулів. Модулі лінії під'єднано до загального ресиверу та газового компресору, який з'єднується з ресивером цеху. У складі модулю - один реактор, в який встановлюються/виймаються змінні реторти. Реактор одноретортний піролизний з ретортою з зовнішнім оребренням та системою піноподавлення в реторті являє собою сталевий каркас із вуглецевої сталі. Усередині встановлюється волокниста високотемпературна теплоізоляція та вогнетривка футеровка. Загальна товщина футерування та теплоізоляції реактора становить 280 мм. Підтримка заданого технологічного процесу здійснюється за допомогою автоматичного блочного пальника. Максимальна температура в реакторі, у підретортному просторі – 850 °С – підтримується автоматично. Продукти згоряння (димові гази) відводяться через димову трубу. Отримана в реторті реактора, при роботі пальника, паро-газова фракція продукту, що утилізується, при температурі від 240 °С до 480 °С, по технологічному сталевому трубопроводу подається в нижню секцію колони охолодження.

Колона охолодження двоступінчаста з комбінованим повітряним та водяним охолодженням виконує функцію конденсатора рідкої фракції парогазової суміші, що виходить з реторти. У кожній секції колони автоматично підтримується задана температура – для конденсації необхідної фракції пари – від 90 до 30 °С. Нижня секція колони має водяне охолодження; верхня секція має повітряне охолодження. Перша (нижня) секція призначена для конденсації та накопичення умовно важкої паливної фракції. Виконана водоохолоджуваній, сталевий каркас із зовнішньою водяною сорочкою охолодження. Друга секція призначена для конденсації та накопичення умовно напівважкої та легкої фракції. Виконана в сталевому каркасі, що охолоджується природною конвекцією.

Перша секція є являє собою всередині контактний теплообмінний апарат полочно-тарільчатого типу; друга секція – контактний теплообмінний апарат із насипною нерегулярною насадкою. Кожна секція обладнана конусними днищами для компенсації надлишкового тиску. Між ступенями встановлені перепускні

трубопроводи. Кожен ступінь має патрубки відведення сконденсованої рідини. Для контролю рівня рідини встановлено вимірювальну колонку (на першій секції). Секції мають люки для ревізії, періодичного обслуговування.

Блок очищення та осушення піролізних газів, який конструктивно складається з радіатора та фільтрів. Їх виконано в сталевих корпусах, на загальній рамній стійці. Фільтри завантажено нерегулярною насипною насадкою.

На останньому по ходу газів фільтрі на бічних кронштейнах встановлений гідрозатвор.

Ресивер лінії із контрольованим тиском піролізних газів являє собою ресивер-накопичувач, після якого піролізний газ розподіляється по споживачам власним технологічним та зовнішнім. Об'єм ресивера $0,5 \text{ м}^3$, що є необхідним та достатнім об'ємом для згладжування пульсацій неодночасного включення/вимкнення споживачів, забезпечення певного запасу газоподібного палива на період можливих короточасних технологічних зупинок. Обладнаний вікном ревізії, патрубком зливу конденсату, запобіжно-скидним клапаном, вхідний та вихідний групами патрубків. Максимальний тиск у ресивері – 1 атм, номінально-робочий тиск – 0,015 атм.

Управління роботою лінії здійснюється системою АСУ ТП. Система АСУ ТП забезпечує контроль та підтримку заданих параметрів за температурою, тиском, рівнями рідин у кожному відповідному елементі модуля.

В таблиці 4.1. наведені основні технічні характеристики одного модуля.

Таблиця 4.1 – технічні характеристики одного модуля дослідно-промислової установки

№ з/п	Найменування параметру	Значення
1	2	3
1.	Режим процесу термічної деструкції	Безперервний
2.	Режим роботи модулю	Циклічний
3.	Номінальне завантаження реторти, м ³	1.0...1,5
4.	Вага відходів в реторті, т	0,4...1,3
5.	Температура в реакторі, °С	810...870
6.	Температура в реторті, °С	220...480
7.	Надлишковий тиск в реторті, кПа	11...40
8.	Тип палива	синтетичний газ, паливо рідке вуглеводне, паливо дизельне
9.	Середні витрати палива - рідке вуглеводне, м ³ /добу - синтез газ, м ³ /добу	до 0,3 до 900
10.	Видатність по утилізації, т/доба - нафтошлами, відходи масел - тверді вуглеводновмісні відходи - рідкі + тверді відходи	до 3 до 1 до 3
11.	Кількість обслуговуючого персоналу, чол.	1-2

4.1.6 Основні конструктивні і функціональні відмінності і переваги установки

На відміну від аналогів, установка, що була розроблена за участі автора, має наступні відмінності та переваги над аналогами:

- на реакторі встановлена спеціальна футерована форкамера в якій знаходиться високотемпературна зона факела. Форкамера забезпечує повне згоряння рідкого та газоподібного палива. При цьому унеможлиблюється локальний перегрів стінки реторти від прямого теплового удару факела та забезпечується рівномірний та ефективний теплообмін;

- реторти мають спеціальну зовнішню конструкцію з оребренням та внутрішню конструкцію з циркуляційними конвекційними трубами для рівномірного підведення теплової енергії до відходів, що завантажені. При цьому ефективна теплопередаюча поверхня збільшилась на 20 %;

- Контур охолодження колони конденсації має примусове рідинне охолодження в комплекті з сухою вентиляторною градирнею, що автоматично підключається у разі перевищення порогового значення рівня температур.

- Система КВП та А забезпечує можливість точного контролю температурного режиму, витримки оптимальних параметрів, підтримання порогового значення надлишкового тиску $\leq 0,5$ аті, автоматичної роботи кожного модуля установки після завантаження та встановлення реторти в реактор. Повний цикл роботи – від команди «старт, початок нагріву» до команди «стоп, дозволено виймати охолоджену реторту» розрахований на термін від 6 до 12 годин.

4.1.7 Усередненні показники роботи установки

Нижче наведені підсумкові таблиці розрахунків щодо виробничої потужності комплексу термічної деструкції вуглеводневмісних відходів. Ці дані

уможливили зробити висновок про економічну доцільність впровадження проекту.

Сировина

В якості сировини поступає несортова фракція полімерів та інші відходи в кількості до 20 тон та відходів олив від 4 до 12 тон за добу.

Середні підсумкові данні щодо видатності за сировиною з урахуванням можливостей технологічного обладнання наведено в таблиці 4.2., для відходів мастил без додавання твердої фракції відходів – в таблиці 4.3.

Таблиця 4.2 – Видатність обладнання по переробленню полімерів та інших відходів

Видатність* по переробленню, тон	1 реактор	3 реактори (модуль)	6 реакторів (установка)
за зміну	1,6	4,8	9,6
за добу	4,8	14,4	28,8
За місяць	144	432	864
за рік (7000 роб. годин)	1400	4200	8400

* Врахований час на завантаження/вивантаження, виведення на робочий режим, ремонту поточного, періодичного, планового.

Таблиця 4.3 – Видатність обладнання по переробленню відходів мастил

Видатність* по переробленню, тон	1 реактор	3 реактори (модуль)	6 реакторів (установка)
За зміну	0,5	1,5	3
За добу	1,5	4,5	9
За місяць	45	135	270
За рік (7000 роб. годин)	450	1350	2700

* Врахований час на завантаження/вивантаження, виведення на робочий режим, ремонту поточного, періодичного, планового.

Продукція

В якості продукції отримували: паливний газ на власні потреби (використовується для забезпечення власного технологічного процесу та в якості

енергоносія для водогрійних та парових котлів енерговузла), рідке вуглеводневе паливо (для реалізації стороннім споживачам).

Підігрів реторти модуля для забезпечення температури процесу забезпечувався за рахунок спалювання синтез-газу. При відсутності його необхідної кількості та/або надлишкового тиску, використовували рідке вуглеводневе паливо.

В зв'язку з постійною зміною морфологічного стану відходів, а також різним ступенем вмісту води, було передбачено в автоматичному режимі вибір доступного палива, при цьому паливний газ являвся пріоритетним.

Оскільки склад сировини був неоднорідним на всі реторти, а потреба в газі відрізнялася у часі, зафіксувати та усереднити витрати отриманого синтез газу виявилось досить складно через обмеженість часу дослідів.

Що стосується отриманого рідкого палива, то в ході відпрацювання режимів роботи в складі комплексу було виділено одну одноретортну установку для досліджень ефективності та повноти перероблення різних видів вуглеводневмісних відходів зі складу несортових фракцій після ліній сортування ТПВ. Дослідження проводились за безпосередньої участі автора. При цьому автор виступав керівником дослідницької групи. Результати досліджень наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Вихід рідкого вуглеводного палива при переробленні різних видів відходів

Найменування	Тип відходів	Вихід рідкого вуглеводного палива, % за масою
Відходи шин	Шини автомобільні та велосипедні	50
Пластики	Поліпропіленові мішки Господарські сумки	62
Відходи кабельної продукції	Кабель ПЭ, ПВХ Кабель в гумовій обплетенні Телефонний кабель	28

Відходи паперових фабрик	Промитий матеріал, ПЭ матеріали	69
Відходи взуття	Спортивне взуття Взуття на гумовій підшві	38
Продукти нафтопереробки	Нафтошлами Відпрацьовані мастила Відходи сирової нафти та нафтові залишки	94
Інші відходи	Гумові трубки Килими Металопластикові відходи Автомобільні пластики Пляшки з-під напоїв полімерні	62

Для визначення якісних показників отриманої продукції були проведені лабораторні дослідження з метою визначення основних характеристик рідкого вуглеводневого палива. Результати досліджень у вигляді копій протоколів надані в додатках 2,3. Аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати про те, що за основними фізичними характеристиками (питома вага, в'язкість, температура сполуху в закритому тиглі, температура застигання, калорійність), досліджувані рідини відповідають показникам нормативним документам для пічного та дизельного палив. (див. Додатки).

Усереднені дані по видатності обладнання при переробці суміші відходів, зазначених в табл. 4.4 наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Видатність обладнання по рідкому пливу, що вироблялась з відходів.

Видатність по виробленню рідкого палива, тон	1 реактор	3 реактори (лінія)	6 реакторів (установка)
За зміну	1,5	4,3	7,9
За добу	4,5	12,9	15,8
За місяць	135	330	630
За рік (7000 роб. годин)	1 485	3630	7260

Таким чином, за рік було отримано 7260 тон товарної продукції у вигляді рідкого вуглеводного палива, яке мало комерційну вартість на рівні 0,45 \$/літр та реалізовувалось різним споживачам, переважно для використання на теплоенергетичних об'єктах. Всього за перший рік роботи було реалізовано продукції на суму 3,156 млн. \$. Це дозволило за перший рік експлуатації повністю виправдати усі фінансові витрати на реалізацію проекту.

Після успішної апробації технології, автором було розроблено ТЕР щодо реалізації подібного проекту в Черкаській області, на території колишньої нафтобази. Незважаючи на високу рентабельність, наявність практичного досвіду реалізації технології за кордоном, поки не вдалось залучити державні чи інші джерела фінансування для будівництва об'єкту в Україні.

4.1.8 Попередні висновки

В результаті проведеної роботи та накопичення бази даних та спостережень експлуатації дослідно-промислової установки можна зробити нижченаведені висновки.

1. Впровадження дало змогу при переробці зазначених вище відходів отримати:

- паливний газ (у подальших розрахунках наводиться до калорійності природного газу);
- рідке вуглеводневе паливо (наводиться до характеристик дизельного палива) та важких фракцій (наводиться до характеристик мазуту М40);
- суміші легкої та важкої фракції до пічного палива.

2. Дослідно-промислова установка зі стаціонарною ретортою відносно проста та дешева у виготовленні та експлуатації.

3. Установка достатньо ефективна для сумісного процесу термічної деструкції твердих полімерів та відходів мастил при одначасному їх завантаженні

в реторту. Стосовно процесів при цьому в реторті можна сказати наступне: об'єм реторти повністю заповнений середовищем відходів, що покращує теплообмін та пришвидшує процес термічної деструкції. Різні температури розкладання полімерів з відсіву ТПВ та мастил призводить до того, що прогріте мастило розчинює в собі ці полімери, що призводить до повної термічної деструкції.

4. Найбільша ефективність перероблення досягається для нафтошламових відходів та відходів мастил. Це пояснюється оптимально повним завантаженням робочого простору, можливістю 2-х та 3-х кратного повторного дозаливу без зняття реторти для чищення її донної частини тощо.

Крім того, виявлено наступні недоліки:

1. При роботі без додавання рідких відходів в більшості випадках спостерігалось «коржування» залишку в кінці циклу термодеструкції, наявність в залишку непрореагувавших часток та конгломератів полімерних структур, сплавлених та прореагувавших частково.

2. Необхідність робити зупинки для чищення та ревізії обладнання призводить до зниження продуктивності та неоправданим тепловим втратам при вилученні реторти з реактора, відповідно, розхолоджуванню системи з необхідністю послідууючого нагріву до робочої температури.

Зняття більшості цих питань можливе завдяки встановленню механізму «перемішування» твердих складових відходів в реторті, однак при цьому постає питання ретельного газоуцілювання за умови таких негативних факторів, як:

- відносно високий рівень температур в реакторі;
- досить висока хімічна агресивність складових синтез-газів;
- наявність надлишкового тиску в реторті.

Наявні потреби потенційних споживачів в обладнанні для переробки виключно твердих фракцій, призвели до необхідності пошуку іншого надійного технічного рішення, а саме – розроблення дослідно-промислової роторної установки.

4.2 Практичне впровадження дослідно-промислового комплексу на базі універсальної роторної установки

4.2.1 Вихідні умови. Призначення установки

З урахуванням вищенаведеного в розділі 4, автором була запропонована подальша робота по вдосконаленню системи термічної деструкції вуглеводневмісних твердих відходів.

Відомо декілька комплексних установок для утилізації відходів [104-106], що поєднують різні технологічні процеси, в тому числі і піроліз. Але основним недоліком є не рівномірний нагрів по всій площі теплообмінної поверхні, що призводить до суттєвого уповільнення процесу прогрівання відходів, а також унеможливорює утилізацію в установці, шляхом термічного знешкодження, небезпечних відходів.

Існуючі розробки, як правило, включають системи попередньої підготовки відходів для здійснення процесу завантаження – додаткового сортування та подрібнення. Такі установки, включають, як правило, два або більше реакторів періодичної дії. В першому випадку [105] розробниками заявляється про вироблення електроенергії в двопаливній турбіні з використанням синтез-газів, що отримано з відходів. В другому випадку розробниками використовуються футеровані муфелі, в які завантажують ТПВ різних фракцій та частину відходів 1-4 класу небезпеки, включаючи медичні пластики і упаковку [106]. Однак, в обох випадках вводяться додаткові технологічні процедури щодо розтарювання, подрібнення, додаткове сортування з ціллю вилучення неорганічних крупногабаритних відходів. Крім того, установки не мають в своєму складі камер високотемпературного допалювання – для зменшення екологічної шкоди.

Такі установки не дозволяють здійснювати рівномірний нагрів по всій площі теплообмінної поверхні, що призводить до суттєвого уповільнення

процесу прогрівання відходів, а також унеможливило утилізацію в установці, шляхом термічного знешкодження, небезпечних відходів.

Зацікавленою у впровадженні організацією – резидентом Республіки Казахстан, а саме – ТОО «Агайындар-KZ», м. Астана, було поставлено задачу щодо створення установки для утилізації твердих відходів в складі яких – РЕ, РЕТ, РА, РР, РЕВД, РТТ. Крім того, відходи мали завантажуватись в установку в пакетованому виді, так, як вони виходять з-під преси.

Крім того, установка повинна здійснювати повну термічну деструкцію наступних видів відходів:

- тверді, рідкі, пастоподібні відходи, що містять вуглеводень;
- інші види відходів, в тому числі й тверді побутові відходи.

Установка повинна була дозволяти здійснювати термічне знешкодження медичних, фармацевтичних та інших небезпечних відходів.

В якості готового товарного продукту установка повинна була виробляти:

- газ синтетичний;
- паливо синтетичне рідке вуглеводне;

4.2.2 Технічний опис універсальної роторної установки

Нову дослідно-промислову установку було розроблено на базі існуючих реакторів з обертовим муфелем, що використовуються переважно для перероблення шин пневматичних та інших гумо-технічних виробів.

Установка, схему якої наведено на рис. 4.6., містить: встановлений співвісно всередині камери згоряння 1 реактор 2, що обертається, всередині якого вбудовані ворухителі, а на зовнішній поверхні встановлені розвинені ребра теплообміну. В нижній частині камери згоряння, під реактором, розміщені системи опалення на синтез-газі 3 та на рідкому паливі 4. Камера згоряння з'єднана з високотемпературним допалювачем 5 з системою очищення димових газів. Реактор з'єднаний з теплообмінником охолодження 6. Теплообмінник

охолодження з'єднаний, в послідовності, з мастиловологовідділювачем 7, після якого підключений розподілювач 8, з'єднаний послідовно з конденсаторами важкої 9, середньої 10 та легкої 11 фракції. До конденсатора легкої фракції приєднаний гідрозатвор 12, до якого приєднаний ресивер накопичувач синтез газу 13. До конденсатора важкої фракції приєднана ємність зливання рідкого вуглеводного палива важкої фракції 16. До конденсатора середньої фракції приєднана ємність зливання рідкого вуглеводного палива середньої фракції 15. До конденсатора легкої фракції приєднана ємність зливання рідкого вуглеводного палива легкої фракції 14.

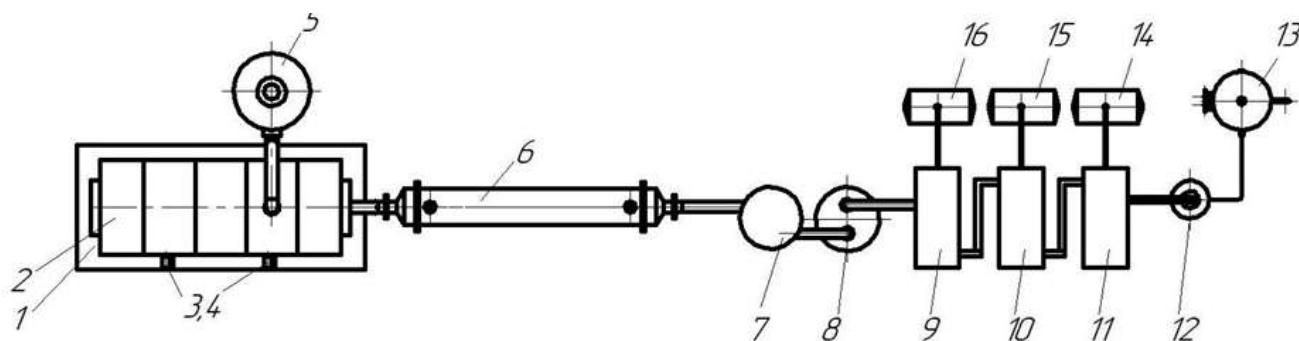


Рис. 4.6 - Схема універсальної роторної установки

1- камера згоряння, 2- реактор, що обертається, 3- система опалення камери згоряння на синтез-газі, 4- система опалення камери згоряння на рідкому паливі, 5- високотемпературний допалювач з системою очищення димових газів, 6- теплообмінник охолодження, 7- мастиловологовідділювач, 8- розподілювач, 9- конденсатор першої ступені, 10- конденсатор другої ступені, 11- конденсатор третьої ступені, 12- гідрозатвор, 13- ресивер-накопичувач синтез-газу, 14- ємність зливання рідкого вуглеводного палива першої ступені, 15- ємність зливання рідкого вуглеводного палива другої ступені, 16- ємність зливання рідкого вуглеводного палива третьої ступені

4.2.3 Алгоритм роботи установки та основні технічні параметри

Установка працює наступним чином. Відходи без попереднього оброблення завантажують у герметичний обертовий реактор 2. Після завантаження, реактор починає обертатися, при цьому в камері згоряння 1 підтримується постійна температура на рівні 800...850 °С за допомогою систем опалення 3, 4. З обертового реактору 2 паро-газову суміш подають в систему охолодження та конденсації, де отримують і збирають в ємностях 14, 15, 16 рідке паливо. Неконденсовану газову фракцію збирають в газовому ресивері 13, який забезпечує постійні необхідні витрати синтез-газу на систему опалення камери згоряння та на систему опалення високотемпературного допалювача 5, в який надходять продукти згоряння після камери згоряння. В середині високотемпературного допалювача забезпечують регульовану температуру в діапазоні 1100...1200 °С та надлишок кисню, що забезпечує повне окислювання компонентів димових газів та унеможливорює викиди в атмосферу продуктів неповного розкладання, ароматичних вуглеводнів тощо.

Високотемпературні димові гази після допалювача 5 охолоджують в паровому котлі-утилізаторі (на кресленні не позначений), вироблений пар після котла спрямовують до модульно-блочного паротурбінного генератору (на кресленні не позначений) для вироблення електричної енергії. Термотехнологічний процес утилізації відходів, що містять вуглеводень контролюють та керують системою АСУ ТП (на кресленні не позначена), що виконана на базі промислового вільно програмованого контролеру. Теплотехнічні параметри роботи установки, а саме – рівні температур камери згоряння та камери високотемпературного допалювання відповідають вимогам [70].

Основні технічні параметри установки наведені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – технічні параметри роторної установки

№ з.п.	Найменування параметру	Розмірність	Значення
1.	Видатність по переробленню відходів	т/доба	24
2.	Вихід рідкого вуглеводного палива	т/доба	13...18
3.	Температура в камері згоряння	°С	840
4.	Температура в високотемпературному допалювачі	°С	1140
5.	Теплота згоряння паливного газу (середня)	МДж/м ³	21...27
6.	Теплота згоряння палива синтетичного рідкого вуглеводного	МДж/кг	39...42
7.	Значення викидів небезпечних речовин в атмосферу: - оксид вуглецю - діоксид азоту - формальдегід - пил	мг/м ³ мг/м ³ мг/м ³ мг/м ³	290 11,7 0,3 4,2

4.2.4 Особливості конструкції, завдяки яким виконується поставлена задача. Переваги розробки

Поставлена задача максимально повної утилізації твердих вуглеводневмісних відходів вирішується завдяки спеціальній конструкції. Особливістю конструкції є виконання реактора герметичним та обертовим з вбудованими воружителями та розвиненими ребрами зовнішньої поверхні теплообміну. Це дає змогу здійснювати рівномірне омивання димовими газами поверхні реактора з ефективною теплопередачею відходам. Наявність в конструкції високотемпературного допалювача з системою очищення димових газів дозволяє знешкоджуються небезпечні відходи в невеликій кількості безпосередньо в камері згоряння. За рахунок цього зменшуючи витрати на енергоносії, при цьому додержуються вимоги щодо обладнання для знешкодження небезпечних відходів.

Установка має наступні переваги:

- швидке та повне перероблення відходів широкого спектру в корисні енергоносії з високою теплою згоряння;
- мінімальне споживання власних енергоносіїв на власні потреби;
- установка дозволяє знешкоджувати небезпечні відходи з незначним впливом на навколишнє середовище.

Таким чином, у порівнянні іншими аналогічними системами, на установці, здійснюється енергоефективна і повна утилізація відходів, в тому числі небезпечних, виключається контакт обслуговуючого персоналу з токсичними складовими продуктів неповного розкладання відходів.

Технічні рішення, прийняті в розробці, захищено патентом України на корисну модель [75]. Загальний вигляд дослідно-промислової роторної установки, що підготовлено для початку проведення пуско-налагоджувальних робіт наведено на рис. 4.7.



Рис. 4.7 – Загальний вигляд роторної установки

На рис. 4. 8. наведено фото пакетированої сировини (а) – відсів після ліній сортування ТПВ м. Астана, а саме – поліетилен, поліпропілен, ПЕТ з різним ступенем забруднення та завантаження в установку відходів (б).



а



б

Рис. 4.8 - Сировина для утилізації (а) та завантаження установки (б)

4.2.5 Усередненні показники роботи установки

Нижче наведені підсумкова таблиця щодо виробничої потужності роторної установки для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів. Ці дані уможливили зробити висновок про економічну доцільність впровадження проекту.

Сировина

В якості сировини поступає несортова фракція полімерів та інші відходи в кількості до 24 тон на добу.

Продукція

В якості продукції отримували: паливний газ на власні потреби (використовується для забезпечення технологічного процесу перероблення відходів) та рідке вуглеводне паливо (для реалізації стороннім споживачам та на власні потреби).

Паливний газ накопичували в ресивері до моменту набору тиску 15 кПа, що дає змогу використовувати його в якості палива в системі опалення камери згоряння. На установці було передбачено в автоматичному режимі вибір доступного палива, при цьому газ являвся пріоритетним.

В результаті роботи були отримані задовільні результати щодо основних параметрів рідкого вуглеводного палива. В таблиці 4.7. наведені основні характеристики отриманої продукції – палива синтетичного рідкого вуглеводного.

Таблиця 4.7 – Основні характеристики палива рідкого вуглеводного

№ з/п	Найменування параметру	Одиниця виміру	Значення
1.	Питома вага	кг/м ³	776
2.	Кінематична в'язкість при 20 °С	мм ² /с	1
3.	Температура сполоху	°С	24
4.	Масова доля сірки	%	0,8
5.	Водорозчинні кислоти, луги		відсутність
6.	Вміст води	%	0,9
7.	Зольність	%	0,5
8.	Температура кристалізації	°С	≤ - 70

Дані щодо лабораторних досліджень параметрів рідких вуглеводневих палив (фотокопія протоколу випробувань рідкого вуглеводного палива) надані в Додатках.

В ході пуско-налагоджувальних та еколого-теплотехнічних випробувань визначено, що ефективність (вихід товарного продукту у вигляді рідкого вуглеводного палива) перероблення твердих полімерів (відсів після станції сміттесортування) складає в середньому 72 %.

За рік експлуатації було отримано 5500 тон товарної продукції у вигляді рідкого вуглеводного палива. Близько 30 % було витрачено на власні потреби комплексу, решта мало комерційну вартість на рівні 0,45 \$/літр та реалізовувалось різним споживачам, переважно для використання на теплоенергетичних об'єктах. Всього за перший рік роботи було реалізовано продукції на суму 1,73 млн. \$.

Особливістю проекту на основі роторної установки є повнота утилізації в першу чергу твердих фракцій несорттованих відходів без додавання мастил.

Попередні висновки

1. З урахуванням отриманих в ході дослідно-промислової експлуатації практичних результатів, можна з впевненістю стверджувати о ефективності прийнятих конструктивних та технічних рішень в частині забезпечення повноти перероблення різних фракцій твердих вуглеводневмісних відходів.

2. Роторні установки достатньо «універсальні» щодо однаково ефективної та повної термічної деструкції органічної складової відходів.

3. Залишок циклу утилізації являє собою виключно мінеральну складову відходів.

4. В процесі термічної деструкції стабільно виробляється паливний газ, що, переважно, використовується для опалення самого реактора установки, а також може бути використаний іншим обладнанням (котельні парові та водогрійні, технологічне газоспоживаюче обладнання тощо).

5. Рідке вуглеводневе пальне, що виробляється в процесі, являється цінним висококалорійним продуктом, який має попит на ринку (що підтверджують відповідні результати лабораторних досліджень).

6. Оскільки склад рідкого і газоподібного синтетичного палив відрізняється від класичних, має перемінний склад (в залежності від морфології відходів) і може включати небезпечні речовини, особливу увагу при

використанні таких палив слід приділити системам газоочищення та нейтралізації. За цієї ж причини, доцільно здійснювати спалювання таких синтетичних палив в енергетичних об'єктах, обладнаних промисловими системами очищення продуктів згоряння, в якості заміщувача частини основного палива.

7. Обов'язковою умовою для безпечної і надійної експлуатації подібних установок в рамках діючих промислових об'єктів є виконання усіх вимог щодо контролю та скорочення викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря, щодо захоронення або утилізації золо-шлакової суміші (речовин 4-го класу небезпеки).

4.3 Екологічні аспекти роботи обладнання для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів. Напрямки скорочення викидів в атмосферу

4.3.1 Загальні дані

За умови практичної експлуатації, обладнання термічної деструкції відходів здійснює вплив на навколишнє природне середовище (як і будь-яке інше термічне обладнання, в процесі роботи якого спалюється вуглеводне паливо. Іншими словами, об'єкт розташування та функціонування такого обладнання є джерелом емісії шкідливих речовин в атмосферне повітря, а також може здійснювати негативний вплив на ґрунти та водні ресурси.

Достовірно оцінити ступінь впливу на довкілля можливо лише з урахуванням всіх фізичних факторів та технологічних аспектів роботи устаткування.

Комплексний вплив на навколишнє природне середовище можливо об'єктивно оцінити виключно в рамках конкретного проекту будівництва. Стратегія зменшення негативного впливу на довкілля повинна поєднувати в собі заходи технологічні, організаційні та технічні.

Оцінка впливу на навколишнє природне середовище, головним чином на атмосферне повітря, здійснюється при проектуванні за питомими показниками. Шкідливі речовини визначаються у відповідності, наприклад, до [107], або інших затверджених нормативних показників. Оскільки в [107] відсутнє подібне устаткування, при виборі показників приймається найбільш подібне. Таким чином, для оцінки впливу можливо вибрати компоненти, що найбільше підходять до запропонованої технології, а саме, наприклад – сміттєспалювальні заводи.

Перелік речовин що утворюються під час роботи устаткування для утилізації вуглеводовмісних відходів, та їх характеристики в контексті впливу на людину, наведено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – характер впливу токсикантів на живі організми

№ з/п	Найменування	Характеристики впливу
1.	Сірчистий ангідрид	Дратування, захворювання дихальних шляхів людини, карликовість, виродження рослин
2.	Оксиди азоту	Подразнення слизової оболонки, очей, падіння артеріального тиску, важке дихання
3.	Окис вуглецю	Через легені потрапляє в кров, змінює формулу крові, викликає кисневе голодування з летальним результатом
4.	Аміак	Підвищене серцебиття, задуха, кашель, нежить
5.	Водень хлористий	Задуха, кашель, набряк легенів
6.	Свинець Кадмій Ртуть	Накопичення в організмі, генетичні зміни, хронічні хвороби
7.	Бенз(а)пирен	Онкологічні захворювання
8.	Тверді частинки	За захворювання дихальних шляхів
9.	Вуглеводні граничні	Задуха, важкі захворювання центральної нервової системи
10.	Фториди	Флюороз, порушення опорно-рушійного апарату
11.	Фенол	Гострий бронхіт, запалення слизової оболонки очей, запаморочення
12.	Формальдегід	Нудота, утруднення дихання, слабкість, психічний розлад

Особливу небезпеку для людини створює комплексний довготривалий вплив шкідливих речовин. Це стосується як обслуговуючого персоналу (повітря робочої зони), так і населення, що проживає в зоні впливу джерела викидів.

4.3.2 Досвід застосування систем пилогазоочищення. Технічні рішення для скорочення викидів шкідливих речовин

Для зменшення негативного впливу на довкілля та покращення екологічних характеристик роторної установки автором було запропоновано включити до складу системи очищення мокрий скруббер на основі контактного водонагрівального модуля.

На рис. 4.9 наведено принципову схему апарату контактного типу, встановленого для очищення димових газів після роторного реактора термічної деструкції відходів.

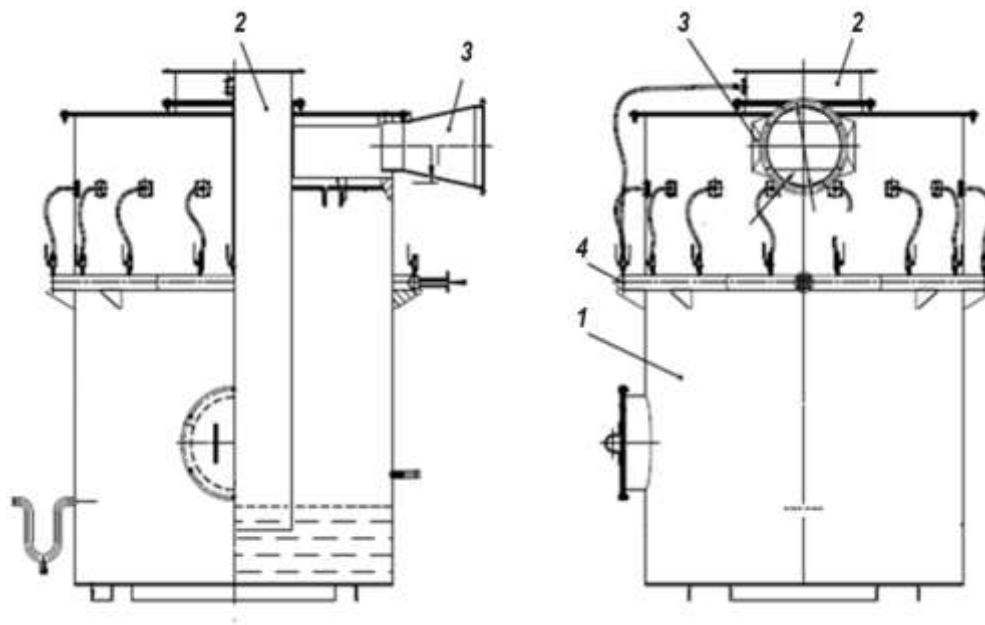


Рис. 4.9 – Схема устрою контактної апарату – очищувача/охолоджувача продуктів згорання. 1- корпус; 2- колектор підведення продуктів згорання; 3- димовий канал; 4- колектор підведення розчину реагенту; 5- ємність-накопичувач реагенту

В основу апарату, наведеного на рис. 4.9 покладено відомий пристрій – контактно поверхневий нагрівач типу МВК [108]. Апарат обладнано форсунками для зрошування та пінними напівпровальними решітками. В такому апараті продукти згоряння після камери високотемпературного допалювання подаються в зону прямого контакту з водою або з водним розчином реагенту (2,5...5 % водний розчин вапна). Рідина, що циркулює всередині апарату виконує функцію абсорберу речовин хлористого водню та сірчистого ангідриду. В апараті також затримуються тверді частинки (зола). Крім того, в апараті, за рахунок різкого охолодження з температури 900...1000 °С до 70...90 °С, унеможлиблюється повторне утворення діоксинів та фуранів [109], чим забезпечується відповідність вимогам Європейського екологічного законодавства з точки зору застосування найкращих технічних рішень.

Опис роботи апарату. Продукти згоряння після камери високотемпературного допалювання направляються через колектор 2 в середню частину корпусу 1, де вступають в безпосередній контакт з водним розчином. Здійснюється барботаж продуктів крізь рідину, а надалі- зрошування продуктів в дрібнодисперсному середовищі над рівнем рідини, яке утворюється розпилком реагенту форсунками колектору 4. Охолоджені, очищені і зволожені продукти згоряння видаляються крізь димовий канал 3 до димової труби.

Контактний апарат було встановлено в складі комплексу пилогазоочищення дослідної одноретортної установки в м. Києві та роторного реактору (Республіка Казахстан, м. Астана). Було проведено санітарно-епідеміологічну оцінку з метою визначення ефективності запропонованих технічних рішень.

Для проведення досліджень користувались: атомно-адсорбційним методом визначення металів, імуно-ферментним методом визначення діоксинів (у відповідності з стандартним набором DF-1 «Cape Technologies», відповідно до інструкції до набору (метод № 4025 US EPA).

Результати щодо визначення емісій хімічних речовин наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Результати замірів емісій шкідливих речовин після системи очищення при роботі на синтез-газі та на рідкому вуглеводневому паливі

Назва показника	Фактичне значення, мг/м ³	Результати (по відношенню до місцевого нормативу)
Оксид вуглецю	17	Відповідає
Оксид азоту	1,9	Відповідає
Формальдегід	0,005	Відповідає
Фенол	Не виявлено	Відповідає
Хлористий водень	0,27	Відповідає
Діоксини*	1,5 нг/м ³	Відповідає

Примітка * - Стандарт емісії для заводів по спалюванню відходів

Рівень діоксинів в золо-шлаковій суміші дорівнює 1,3 нг/г (що не перевищує фонового значення в ґрунті).

4.4 Узагальнення основних результатів впровадження

У відповідності з основною метою роботи, в ході виконання етапу практичного застосування результатів аналітичних та лабораторних досліджень, було виконано дослідно-промислове впровадження на двох спеціалізованих об'єктах поводження з відходами. В першому випадку об'єкт реалізації передбачав організацію промислової ділянки для утилізації несорткових фракцій полімерів на станції сміттесортування. Гарантована повнота термічної деструкції полімерів у випадку стаціонарної реторти, в незалежності від протяжності процесу та температури, досягалася у випадку сумісної деструкції з вуглеводними рідкими відходами, а саме – відходами мастил, рідкими нафтовими шламами або з іншими вуглеводневмісними рідкими відходами. При цьому тверді залишки склали від 2 до 7 % по вазі.

В такому процесі в реторті відбуваються, послідовно, процеси нагрівання, газифікації, розчинення та низькотемпературного піролізу. Робочий діапазон температур процесу при цьому 220...490 °С, причому верхній поріг температур визначається характеристиками рідких відходів. Системи перемішування всередині реторт в умовах промислового застосування не мають достатньої споживацької надійності.

За висновками експлуатуючої організації, в умовах промислового застосування, установки зі стаціонарними ретортами переважно підходять для утилізації методом термічної деструкції рідких вуглеводневмісних відходів.

У випадку використання роторної установки, повнота утилізації твердих вуглеводневмісних відходів досягається за рахунок інтенсивного перемішування, що, в свою чергу, забезпечує рівномірне підведення теплоти до кожного елемента непотрібу. Додаткове значення для інтенсифікації процесу теплообміну між стінкою муфеля та часточками відходів має конструкція направляючих зворощувачів. Сукупність вказаних факторів забезпечує максимально повне та ефективне перероблення відходів до твердого зольного залишку, який не перевищує 5 % по вазі. Швидкість та параметри технологічного процесу регулюються частотою та напрямком (реверс) обертання муфелю реактора. Робочий діапазон температур процесу також складає 220...480 °С.

Висновки за розділом 4

1. Виконано практичне впровадження двох установок для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів за кордоном – в Республіці Казахстан.
2. Установка на 2 лінії по 3 модуля зі стаціонарними реакторами була запущена в експлуатацію в складі сміттесортувальної станції м. Астана.
3. Оптимізовано конструкцію і режими роботи установки з урахуванням місцевих факторів.

4. Протягом двох років експлуатації, за рахунок реалізації отриманого на установці рідкого вуглеводневого палива, були окуповані витрати на реалізацію проекту.

5. Установа з реактором роторного типу була запущена в дослідно-промислому експлуатацію в складі спеціалізованого приватного підприємства-оператора по поводженню з відходами м. Астана. Роботи з подальшого вдосконалення комплексу з інтегрованою в структуру виробництва установкою продовжуються.

6. Впроваджене обладнання має в своєму складі запатентовані технічні рішення, що базувались на отриманих раніше даних аналітичних і лабораторних досліджень процесів термічної деструкції вуглеводневих відходів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена комплексна задача дослідження процесів та існуючих технологій термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з метою отримання максимальної кількості альтернативних палив, та зниження впливу таких процесів на навколишнє природне середовище.

Усі отримані експериментальні дані, в тому числі з дослідно-промислової експлуатації обладнання, мають важливе практичне значення в частині розвитку техніки і технологій перероблення відходів з отриманням максимальної кількості альтернативних палив, зокрема рідких моторних та пічних, та зниження впливу таких процесів на навколишнє природне середовище.

1. Виконано аналіз існуючих світових та вітчизняних тенденцій розвитку та вдосконалення технологій утилізації відходів, що містять вуглець та водень. Виділено найбільш перспективні процеси утилізації відходів, з точки зору використання їх як ВДЕ.

2. Обґрунтовано основні переваги використання технології термічної деструкції методом низькотемпературного піролізу для вироблення альтернативних енергоносіїв, а саме – можливість проведення процесу при низькому рівні температур: 190...500 °С, та отримання рідкого та газоподібного палив, при цьому відзначено ряд недоліків у існуючому обладнанні та напрямки їх усунення.

3. Встановлено, що відомі методики розрахунків термодинамічно рівноважного стану процесів термічної деструкції органічних сполук не здатні враховувати розбіжності в структурі окремих фракцій, в хімічному складі, технологічній історії та ступеня старіння вуглеводневмісних відходів, проте вони є корисними при розрахунках зміни складу газоподібних продуктів за рахунок вторинних реакцій термічного розкладу.

4. Створено лабораторну установку для моделювання технології термічної деструкції відходів та дослідну одноретортну стаціонарну установку періодичної дії з об'ємом реторти 1,5 м³ на спеціалізованому підприємстві-операторі щодо поводження з відходами, розроблено методику експериментальних досліджень.

5. Вперше експериментально встановлено температурну залежність виходу і складу рідких, твердих та газоподібних продуктів термічного розкладу вуглеводневих полімерів зі складу вітчизняних ТПВ та медичних відходів, встановлено рівні температур, що характеризують послідовність стадій процесу.

6. Вперше встановлено критичні значення температур, що характеризують послідовність стадій термічної деструкції відходів, а саме: від 20 °С до 110 °С – розігрів та початок випарювання води; від 110 до 170 °С – повне випарювання води з відходів; від 170 до 280 °С – процес термічного розкладання полімерів в складі відходів; від 280 до 420 °С – процес розкладання та переводу в парову фазу відходів мастил та суміші мастил з іншими групами відходів; від 420 до 500 °С – завершення процесів розкладання органічних речовин та «прокалювання» залишку.

7. Знайдено оптимальні умови періодичного процесу термічної деструкції відходів поліетилену різного походження за критерієм сполучення максимальної повноти деструкції та максимального виходу рідкої фракції, та встановлено, що нагрів зі швидкістю 100 °С за годину до 400 °С дає змогу отримати паливний газ з калорійністю ≥ 24 МДж/м³, що корелює з результатами термодинамічно рівноважних розрахунків за допомогою комплексу TERRA.

8. Вперше експериментально доведено збільшення повноти деструкції та виходу рідкої фракції при додаванні відходів мастил до відходів поліетилену різного походження.

9. Отримано залежності утворення основних компонентів термічної деструкції від температури для полімерів (пластиків) середнього складу при

тиску 0,1 та 0,15 МПа, та показано, що при температурах 233 °С відбувається максимальний вихід рідкої фракції вуглеводневого палива.

10. Розроблено нові технічні рішення щодо оптимізації температурних режимів та продуктивності процесу термічної деструкції вуглеводневмісних відходів з використанням механізованого реактора нової конструкції з керованими параметрами температурного режиму для отримання оптимального співвідношення енергоносіїв у вигляді паливного газу та рідкого вуглеводневого палива.

11. Розроблено нову конструкцію камери згоряння одноретортної стаціонарної установки, в якій вперше додано виносну форкамеру та встановлено додаткове оребрення зовнішньої поверхні реторти для інтенсифікації теплообміну.

12. Сконструйовано та побудовано дослідно-промислові установки зі стаціонарними та роторним реакторами, продуктивністю від 12 до 24 тон товарного продукту за добу у вигляді рідкого палива. При цьому, вперше поєднано камеру згоряння з камерою високотемпературного допалювання.

13. Виконано практичне впровадження двох установок для термічної деструкції вуглеводневмісних відходів за кордоном – в Республіці Казахстан. Установка на 2 лінії по 3 модуля зі стаціонарними реакторами була запущена в експлуатацію в складі сміттесортувальної станції м. Астана. Оптимізовано конструкцію і режими роботи установки з урахуванням місцевих факторів. Протягом двох років експлуатації, за рахунок реалізації отриманого на установці рідкого вуглеводневого палива, були окуплені витрати на реалізацію проекту. Установка з реактором роторного типу була запущена в дослідно-промислову експлуатацію в складі спеціалізованого приватного підприємства-оператора по поводженню з відходами м. Астана. На підставі промислових випробувань визначено та відпрацьовано оптимальні за критерієм сполучення максимальної повноти деструкції та максимального виходу рідкої фракції параметри

запропонованої технології. Вищевказане обладнання виробництва альтернативних енергоносіїв було впроваджено на спеціалізованому ліцензованому підприємстві Республіки Казахстан - ТОО «Агайындар KZ», м. Астана, що підтверджено відповідним актом.

14. Вперше запропоновано та доведено випробуваннями для промислового реактору термічного розкладання відходів поліетилену різного походження можливість термічного знешкодження певної кількості шкідливих відходів за рахунок їх подачі до камери зовнішнього нагрівання реактора.

15. Для покращення екологічних показників роботи обладнання, вперше запропоновано та застосовано використання апарату контактного типу як охолоджувача та нейтралізатора шкідливих компонентів димових газів.

Наявність позитивних результатів щодо дослідно-промислової експлуатації обладнання дозволили продовжити роботу щодо подальшого впровадження створеного ефективного обладнання для виробництва альтернативних енергоносіїв термічною деструкцією різних видів відходів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Скільки природного газу споживає та видобуває Україна. // Слово і діло : аналітичний портал [Електронний ресурс]: URL:<https://www.slovoidilo.ua/2023/09/27/infografika/ekonomika/skilky-pryrodnogo-hazu-spozhyvaye-ta-vydobuvaye-ukrayina> (дата звернення: 10.01.2024).
2. Звіт правління ПАТ «УКРНАФТА» за 2020 рік [Електронний ресурс]: URL:https://www.ukrnafta.com/data/Investor_docs/25.05.2021/Zvit%20Pravlinnya%202020.pdf (дата звернення: 10.01.2024).
3. Перший у Казахстані комплекс з утилізації твердих відходів відкрили у Нур-Султані. // Zakon.kz [Електронний ресурс]: URL: <https://www.zakon.kz/ekonomika-biznes/6002450-pervyi-v-kazakhstane-kompleks-po-utilizatsii-tverdykh-otkhodov-otkryli-v-nur-sultane.html> (дата звернення: 10.01.2024).
4. : Giovanna Pinuccia Martignon. Trends in the use of solid recovered fuels. [Електронний ресурс]: URL: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2020/05/Trends-in-use-of-solid-recovered-fuels-Main-Report-Task36.pdf> (дата звернення: 10.01.2024).
5. A. Bosmans, L.Helsen. Energy from waste: review of thermochemical technologies for refuse derived fuel (RDF) treatment. [Електронний ресурс]: URL:https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4448761/mod_resource/content/1/Texto_ENERGY%20FROM%20WASTE%20REVIEW.pdf (дата звернення: 10.01.2024).
6. Войціховська А., Кравченко О., Мелень-Забрамна О., Панькевич М. Кращі європейські практики управління відходами : посіб. / за заг. ред. О. Кравченко. Львів : Компанія “Манускрипт”, 2019. 64 с.
7. Управління твердими побутовими відходами в умовах реформування місцевого самоврядування та розвитку міжмуніципального співробітництва :

навч.-практ. посіб. / за заг. ред. Толкованова В.В.[та ін.]. Київ : DGIZ GmbH, 2018. 393 с.

8. Про затвердження Методичних рекомендацій з розроблення регіональних планів управління відходами : наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 10.09.2021 № 586. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0586926-21#Text> (дата звернення: 10.01.2024).

9. E-D. Comăniță, R.M. Hlihor, C.Ghinea, M.Gavrilescu. Occurrence of plastic waste in the environment: ecological and health risks Elena - Diana Environmental Engineering and Management Journal. March 2016, Vol.15, No. 3, 675-685. DOI:10.30638/eemj.2016.073.

10. Preventing plastic waste in Europe [Електронний ресурс]: URL: https://waste.in.ua/archive/monograph/TH-AL-19-019-EN-N%20eea-report-waste-prev_2019-008.pdf (дата звернення: 10.01.2024).

11. T. Lindström, F.Österberg. Evolution of biobased and nanotechnology packaging – a review. Nordic Pulp & Paper Research Journal Volume 35 Issue 4, 491–515. DOI:10.1515/npprj-2020-0042.

12. Pacheco Ferreira A. Environmental Fate of Bioaccumulative and Persistent Substances - A Synopsis of Existing and Future Actions. Rev. Gerenc. Políticas Salud 2008, 7, 14–23.

13. Iroegbu, A.O., Sadiku, R.E., Ray, S.S. et al. Plastics in municipal drinking water and wastewater treatment plant effluents: challenges and opportunities for South Africa—a review. Environ Sci Pollut Res 27, 12953–12966 (2020). DOI:10.1007/s11356-020-08194-5.

14. Михайлова Є.О., Дейнека Д.М., Панчева Г.М. Аналіз методів перероблення пластикових відходів /Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, (1(7), 80–89. DOI:10.20998/2413-4295.2021.01.12

15. Bashir I.; Lone F. A.; Bhat R. A.; Mir S. A.; Dar Z. A.; Dar S. A. Concerns and Threats of Contamination on Aquatic Ecosystems. In Bioremediation and Biotechnology; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 1–26.

16. Bernhardt A.; Caravanos J.; Fuller R.; Leahy S.; Pradhan A. Pollution Knows No Borders; Global Alliance On Health And Pollution: Sweden, 2019 [Електронний ресурс]: URL: <https://www.gahp.org/reports/pollution-knows-no-borders> (дата звернення: 10.01.2024).

17. Plastic Waste: a European strategy to protect the planet, defend our citizens and empower our industries [Електронний ресурс]: URL: https://www.eeas.europa.eu/node/38344_en (дата звернення: 10.01.2024).

18. Алексеєнко В.В., Васечко О.О., Самокатов К.А., Сезоненко О.Б. Поводження із відпрацьованими мастилами. Досвід зарубіжних країн та українські розробки // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 3. – С. 23-30.

19. Про затвердження Положення про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх утилізацією/видаленням і Жовтого та Зеленого переліків відходів : постанова кабінету міністрів України від 13.07.2000 № 1120. URL:<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1120-2000-%D0%BF#Text> (дата звернення: 10.01.2024).

20. Європейські стандарти у галузі поводження з відходами: що це таке і як вони реалізуються в Україні? [Електронний ресурс]: URL: <https://epl.org.ua/wp-content/uploads/2019/09/UEvropski-standarty-u-galuzi-povodzhennya-z-vidhodamy.pdf> (дата звернення: 10.01.2024).

21. Нікітін В.М., Оболенская А.М., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность. 1978. - 368 с.

22. Лямин В.А. Газификация древесины. М.: Лесная промышленность. 1967. 260 с.

23. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Металлургия. 1975. 368 с.

24. Sezonenko O.B., Vasechko O.O., Alekseenko V.V., Snihur A.V. Investigation of the processes of thermal destruction of cellulose-containing (paper) waste. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2021. № 3. – С. 58-62.

25. Саницький М.А. Екологічні аспекти співспалювання альтернативного палива в обертових цементних печах / М.А. Саницький, С.Я. Хруник, К. Чернер // Будівельні матеріали та виробы, 2011. – № 1 (66). – С. 2–6.

26. Stephania A. Cormier, Slawo Lomnicki, Wayne Backes, Barry Dellinger. Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. Environmental Health Perspectives. Volume 114, Issue 6, 810 – 817. DOI: /10.1289/ehp.8629.

27. Коріненко Б.В., Худоярова О.С., Гура К.Ю., Ранський А.П. Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів // Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2021. № 4. – С. 7-19.

28. Центробежно-барботажные аппараты (ЦБА) - эффективное решение в области мокрой газоочистки, Межотраслевой научно-практический журнал «Пылегазоочистка» №8 (июль-декабрь 2014г.), с. 5-9.

29. Ершов А.Г., Шубников В.Л., Шульц Л.А., Термическое обезвреживание отходов: теория и практика, мифы и легенды // Журнал ТБО, 2014. № 6.- С. 54-60.

30. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов. Дис. канд. техн. наук, спец. 21.06.01 «Экологическая безопасность», Днепропетровск, 2003, 202 с.

31. Лодыгин К.В., Осветицкая Н.Д., Рахманов Ю.А., К вопросу предварительной оценки и методов снижения содержания диоксинов в отходах установок термоокислительного обезвреживания медицинских отходов. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Экономика и экологический менеджмент. 2014, № 1, С 40-44.

32. Heute etwas schaffen, von dem auch nachfolgende generationen profitieren [Электронный ресурс]: URL: <https://www.martingmbh.de/de/> (дата звернення: 10.01.2024).

33. Wróblewska-Krepsztul J., Rydzkowski T. Pyrolysis and incineration in polymer waste management system. *Journal of Mechanical and Energy Engineering*, Vol. 3(43), No. 4, 2019, pp. 337-342. DOI: 10.30464/jmee.2019.3.4.337.

34. Карп И.Н., Васечко А.А., Алексеенко В.В., Сезоненко А.Б. Технологии утилизации медицинских отходов / Энерготехнологии и ресурсосбережение, №3, 2011. – с. 43-48.

35. Браверман В.Я., Власюк В.В. Технологии утилизации твердых бытовых отходов как источник получения альтернативных энергетических ресурсов на примере Одесской области (Обзор) / Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 1, 2017. – с. 54-59.

36. Bijan Hejazi, John R. Grace, Xiaotao Bi, & Andrés Mahecha-Botero. (2017). Kinetic model of steam gasification of biomass in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Fuels*. Canada, 31(2), 1702–1711. DOI:10.1021/acs.energyfuels.6b03161

37. Лис, С. С., Юрасова, О. Г., & Коваленко, Т. П. (2021). Розроблення способу газифікації подрібненого вугілля. *Науковий вісник НЛТУ України*, 31(1), 89-92. DOI: 10.36930/40310115.

38. Lili Qian, Shuzhong Wang, Donghai Xu, Yang Guo, Xingying Tang, Longfei Wang. Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation/ *Bioresource*

Technology, Volume 176, January 2015, 218-224. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.125.

39. Binhang Hu , Qunxing Huang, Alfons Buekens, Yong Chi, Jianhua Yan. Co-gasification of municipal solid waste with high alkali coal char in a three-stage gasifier/ Energy Conversion and Management, Volume 153, 1 December 2017, 473-481. DOI:10.1016/j.enconman.2017.10.026.

40. Dang Saebeaa, Pornnapat Ruengritb, Amornchai Arpornwichanopc, Yaneeporn Patcharavorachot. Gasification of plastic waste for synthesis gas production/Energy Reports, Volume 6, Supplement 1, February 2020, 202-207. DOI:10.1016/j.egy.2019.08.043

41. Enrique Posada and Gilmar Saenz. Waste to Energy and Syngas / Published: May 5th 2019, 104 p. DOI: 10.5772/intechopen.85848

42. Asmita Mishra, Hammad Siddiqi, Usha Kumari, Ipsita Dipamitra Behera, Subhrajit Mukherjee, Meikap B.C. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: A comprehensive review \ Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 150, October 2021, 111446. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111446.

43. Li, H., Li, J., Zhao, X., Zhang, G., & Kong, Q. Management of waste lubricant oil (WLO): WLO-to-energy through gasification process. / Petroleum Science and Technology, 36(16), 1229–1234. DOI:10.1080/10916466.2018.1465973

44. U. Arena, F. Di Gregorio, C. Amorese, M.L. Mastellone. A techno-economic comparison of fluidized bed gasification of two mixed plastic wastes/ Waste Management, Volume 31, Issue 7, July 2011, 1494-1504. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.02.004

45. Lucio Zaccariello, Maria Laura Mastellone. Fluidized-Bed Gasification of Plastic Waste, Wood, and Their Blends with Coal/Energies 2015, 8(8), 8052-8068; DOI:10.3390/en8088052

46. Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, і А. П. Ранський, Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини./ Вісник Вінницького політехнічного інституту, № 1, с. 29-35, 2021. DOI:10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36

47. И. В. Васильев, П. А. Капустенко, А. Ю. Перевертайленко, И. О. Илюнин, С. И. Бухкало, и О. П. Арсеньева, «Проблемы и перспективы некоторых современных технологий термической конверсии твердых бытовых отходов,» Інтегровані технології та енергозбереження, № 2, с. 91-95, 2013/

48. Л.М.Маркіна, М.С.Крива. Дослідження технологічних параметрів піролізу зношених автомобільних шин при їх статичному навантаженні. / Наука та інновації. 2018, 14(6): 38—54. DOI:10.15407/scin14.06.038

49.. Використані автомобільні шини: в чому небезпека [Електронний ресурс]: URL:<https://ecolog-ua.com/news/vykorystani-avtomobilni-shyny-v-chomu-nebezpeka> (дата звернення: 10.01.2024).

50. Маркіна Л.М., Рижков С.С. Моделювання й розрахунок елементів технології багатоконтурного циркуляційного піролізу високомолекулярних органічних відходів / Екотехнології і ресурсозбереження. 2006. № 4. С. 71—76.

51. Алексеенко В.В., О.О. Васечко, О.Б. Сезоненко, К. Самокатов. Досвід поводження із відпрацьованими мастилами / Зб. тез науково-технічної конференції молодих вчених та спеціалістів Інституту проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова НАН України, м. Київ, 16 травня 2018 р. / ПІМЕ ім. Г.Є. Пухова НАН України. – 2018. – С. 89-91.

52. Dimitris S. Achilias et al. Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA) / Saloniki: In Tech, 2012, 406 p. DOI:10.5772/33457

53. О.І. Козій, М.П. Петрук, О.М. Вахула. Термічне знешкодження твердих побутових відходів: європейський досвід / Комунальне господарство міст, 2015, випуск 120 (1), 122-125.

54. Петров С.В., Катырджыоглу Т.Я. Технологические аспекты пароводяной плазмы. — Киев: ДИА, 2018. — 528 стр.

55. Петров С.В. Плазменная очистка воды и грунта от тяжелых металлов и радионуклидов // Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2013. № 5. – С.38–46

56. Caroline Ducharme, Nickolas Themelis. Analysis of Thermal Plasma-Assisted Waste-to-Energy Processes // NAWTEC 18-3582, 2010, pp. 101-106. DOI:10.1115/NAWTEC18-3582.

57. Pyrogenesis.Waste Management [Электронный ресурс]: URL:<https://www.pyrogenesis.com/products-services/waste-management/> (дата звернення: 10.01.2024).

58. InEnTec - Model PEM - Plasma Enhanced Melter Systems [Электронный ресурс]: URL:<https://www.environmental-expert.com/products/inentec-model-pem-plasma-enhanced-melter-systems -175257> (дата звернення: 10.01.2024).

59. Le groupe eurolasma [Электронный ресурс]: URL:<https://www.eurolasma.com> (дата звернення: 10.01.2024).

60. Sriraam R. Chandrasekaran, Sumant Avasarala, Dheeptha Murali, Nandakishore Rajagopalan, and Brajendra K. Sharma. Materials and Energy Recovery from E-Waste Plastics / ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 4, pp. 4594–4602. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b03282.

61. Baharam Roy, Peter Kleine-Möllhoff and Antoine Dalibard. Superheated Steam Torrefaction of Biomass Residues with Valorisation of Platform Chemicals—Part 1: Ecological Assessment / Sustainability 2022, 14(3), 1212. DOI: 10.3390/su14031212.

62. Lionel Limousy, Mejdi Jeguirim, Madona Labaki. Energy applications of coffee processing by-products / Sustainable Applications, 2017, pp. 323-367. DOI: 10.1016/B978-0-12-811290-8.00011-6.

63. Спосіб торефікації органічного матеріалу : пат. 102415 Україна : C08J 11/00, F26B 3/18, F26B 3/092 / А.А.Авдиенко, А.К.Вишневый, Г.В.Денисенко,

А.Л.Штакельберг — № и 2015 04659 ; заявл. 14.05.2015 ; опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20. — 7 с.

64. Федоров, Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы – Москва: ВО "Наука", 1993. 238 с.

65. Solomon-Wisdom, G. O. and R. W. Ndana. Dioxin Effect On Human Health - A Review / Journal of Global Biosciences. Vol. 1, 2012, pp. 10-16.

66. M. Kogevinas. Human health effects of dioxins: cancer, reproductive and endocrine system effects / APMIS. Vol. 109, 6, 2001, pp. S223-S232. DOI: 10.1111/j.1600-0463.2001.tb05771.x.

67. Sally S. White, Linda S. Birnbaum. An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology / Journal of Environmental Science and Health, Part C, 27(4), 197–211. DOI: 10.1080/10590500903310047.

68. Lesley Rushton. Health hazards and waste management / British Medical Bulletin, Vol. 68, Issue 1, 12, 2003, pp 183–197. DOI: 0.1093/bmb/ldg034.

69. Винтовкин А.А., Ладыгичев М.Г., Гусовский В.Л., Усачёв А.Б. Современные горелочные устройства (конструкции и технические характеристики). Справочник. — М.: Машиностроение-1, 2001. — 496 с.

70. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. [Электронный ресурс]: URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/76/oj> (дата звернення: 10.01.2024).

71. Алексеєнко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О., Нікітін В.Ю. Установа для знешкодження відходів лікарняних закладів / Матеріали конференції в рамках Міжнародного форуму «INNOVATION MARKET» 21-24 листопада 2017 р., Міжнародний виставковий центр, м. Київ.

72. Установа для термічної очистки рідких біоорганічних відходів : пат. 115715 Україна : F23G 5/44, F23G 7/04, F23C 5/08 / Алексеєнко, О.О.Васечко,

В.Ю.Нікітін, О.Б.Сезоненко, В.О.Сорока. — № а 2016 04072 ; заявл. 14.04.2016 ; опубл. 11.12.2017, Бюл. №24. – 5 с.

73. Алексеєнко В.В., О.О. Васечко, О.Б. Сезоненко, К. Самокатов. Досвід поводження із відпрацьованими мастилами / Зб. тез науково-технічної конференції молодих вчених та спеціалістів Інституту проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова НАН України, м. Київ, 16 травня 2018 р. / ПІМЕ ім. Г.Є. Пухова НАН України. – 2018. – С. 89-91.

74. Алексеєнко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О. Рекуперация теплоти інсинераторів для знешкодження відходів лікувальних закладів // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 2. – С. 31-38. DOI: 10.33070/etars.2.2018.04

75. Установка для утилізації відходів, що містять вуглеводень : пат 148052 Україна : F23G 5/00, C10B 47/30 (2006.01), B09B 3/00 / Алексеєнко В.В., О.О. Васечко, О.Б. Сезоненко — № и 2021 00537; заявл. 09.02.2021 ; опубл. 11.12.2017, Бюл. №24. – 5 с Публікація відомостей 30.06.2021, бюл. 26. . – 5 с.

76. Алексеєнко В.В., Сезоненко О.Б., Васечко О.О., Нікітін В.Ю. Термічне знешкодження рідких відходів лікарняних закладів / Матеріали Національного форуму «Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні» (Київ, 22-23 листопада 2016 року).

77. Сезоненко О.Б., Алексеєнко В.В., Пальникові пристрої для обладнання термічного перероблення відходів, International Economic Institute s.r.o. Praha, České republika, № 10, 2022 р., с. 143-154. DOI:10.52058/2695-1592-2022-10(17)-143-154.

78. High-density polyethylene [Електронний ресурс]: URL:<https://www.britannica.com/science/high-density-polyethylene> (дата звернення: 10.01.2024).

79. Low-density polyethylene [Электронный ресурс]: URL:<https://www.britannica.com/science/low-density-polyethylene>\ (дата звернення: 10.01.2024).

80. Polyethylene [Электронный ресурс]: URL:<https://www.britannica.com/science/Polyethylene> \ (дата звернення: 10.01.2024).

81. Hack, K. (ed). Thermodynamics at Work. London. : Institute of Materials. 1996. -227 p.

82. Kandiner H.J., Brinkley, S.R. Calculation of Complex Equilibrium Problem. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, No 5, pp. 850-855.

83. Zeleznik F.J., Gordon S. A General IBM 704 or 7090 Computer Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, and Chapman-Jouget Detonations. / NASA TN D-1454, 1962. – 156 p.

84. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.:Наука. 1982. – 264 с.

85. Chemical WorkBench [Электронный ресурс]: URL:<https://cfd2012.com/chemical-workbench.html/> (дата звернення: 10.01.2024).

86. R. Davies, A. Dinsdale, J. Gisby, J. Robinson, S. Martin. MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the National Physical Laboratory. / Calphad. Volume 26, Issue 2, June 2002, Pages 229-271. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00036-6

87. MALT2. Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers [Электронный ресурс]: URL:<https://www.kagaku.com/malt/emalt2.html> (дата звернення: 10.01.2024).

88. EQS4WIN : Chemical Equilibrium Software 4Windows Reaction Analysis [Электронный ресурс]: URL:<https://www.mathtrek.com/> (дата звернення: 10.01.2024).

89. Трусов, Б.Г. Программная система Terra для моделирования фазовых и химических равновесий: труды XIV межд. Конф. по химической термодинамике. – М: СПб, 2002. – 483 с.

90. JANAF Thermochemical Tables (Third Edition). J.Phys. Chem. Ref. Data vol.14 (1985) Suppl. No.1. – 44 p.

91. Фотоліз

92. Aboulkas, A., El harfi, K., & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363–1369. doi:10.1016/j.enconman.2009.12.017 10.1016

93. Dubdub, Ibrahim, and Mohammed Al-Yaari. 2020. "Pyrolysis of Low Density Polyethylene: Kinetic Study Using TGA Data and ANN Prediction" *Polymers* 12, no. 4: 891. <https://doi.org/10.3390/polym12040891>

94. Chowdhury, Tanzin, and Qingyue Wang. 2023. "Study on Thermal Degradation Processes of Polyethylene Terephthalate Microplastics Using the Kinetics and Artificial Neural Networks Models" *Processes* 11, no. 2: 496. <https://doi.org/10.3390/pr11020496>

95. Pallab Das, Pankaj Tiwari, Thermal degradation kinetics of plastics and model selection, *Thermochimica Acta*, Volume 654, 2017, Pages 191-202, ISSN 0040-6031, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>.

96. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 48, Issue 2, 1999, Pages 93-109, ISSN 0165-2370, [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00131-4)

97. Hawkins, W.L. (1984). Polymer Degradation. In: *Polymer Degradation and Stabilization. Polymers Properties and Applications*, vol 8. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI:10.1007/978-3-642-69376-2_2

98. Огірко О. І., Галайко Н. В. О-36 Теорія ймовірностей та математична статистика: навчальний посібник / О. І. Огірко, Н. В. Галайко. – Львів: ЛьвДУВС, 2017. – 292 с.

99. Снігур, Ю.Г. Праженнік, Ю.В. Марчук, Б.І. Бондаренко. Термодинамічне моделювання процесів газифікації горючої маси твердого палива. // Энерготехнологии и ресурсосбережение.— 2017.— № 1.— С. 27-38. DOI: 10.33070/etars.1.2017.03.

100. Нечаев, М. А. (1962). Карманный справочник работника газового хозяйства. -Л.: Гостоптехиздат. – 527 с.

101. Статистичний аналіз даних вимірювань: навч. посіб. / Єременко В.С., Куц Ю.В., Мокійчук В.М., Самойліченко О.В. – К.: НАУ, 2013.– 320 с.

102. Гихман И.И., Скороход А.В., Ядренко М.И. Теория вероятностей и математическая статистика. -К.: В. школа. Головное изд-во, 1979.- 408с.

103. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. / Федорченко С.В., Курта С.А. – Івано-Франківськ : Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146 с.

104. Установка для утилізації побутового непотребу : пат. 15208 Україна : 23-99 / Смирнов М.М. — № s 2006 02155; заявл. 22.12.2006; опубл. 25.10.2007, Бюл. №17/2007. – 4 с.

105. Комплексна енерготехнологічна лінія утилізації твердих побутових відходів : пат. 124509 Україна: F23G5/00 / Острецов Є.В., Король В.В. — № u 2017 11155; заявл. 15.11.2017; опубл. 10.04.2018, Бюл. № 7. – 5 с.

106. Піролізна установка переробки відходів : пат. 138513 Україна : 23G 5/00

F23G 5/027, B09B 3/00 / Сапожніков Л.Є. — № u 2019 06224; заявл. 04.06.2019; опубл. 25.11.2019, Бюл. № 22. – 6 с.

107. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. Том 3. – Донецьк. : Український НЦТЕ. 2004. – 118 с.

108. Контактно-поверхневий водонагрівач : пат. 46101 Україна : F24H 1/10, F24H 1/12 / Сезоненко Б.Д., Нікітін В.Ю., Сорока В.О., Комяк О.О., Скотнікова Т.В., Сезоненко О.Б., Алексеєнко В.В. — № 98105244; заявл. 05.10.1998; опубл. 29.12.1999, Бюл. № 8. – 5 с.

109. Incineration and Dioxins Review of Formation Processes [Електронний ресурс]: URL: <https://www.dcseew.gov.au/sites/default/files/documents/incineration-review.pdf> (дата звернення: 10.01.2024).

ДОДАТОК 1

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Қазақстан Республикасы
«Ағайындар КЗ» ЖШС



Республика Казахстан
ТОО «АғайындарКЗ»

«24» декабрь 2021г.

Директору Института газа НАН
Украины

03113, Украина, Киев, ул. Десятническая, 39

ТОО «Ағайындар КЗ» выражает благодарность за участие и вводе в эксплуатацию Комплекса по утилизации углеводородосодержащих твердых бытовых отходов и иных отходов (далее - Комплекс) **Сезоненко Алексея Борисовича**, а именно: в разработке, проектировании привязки, организации изготовления отдельных узлов, организации работ по подготовке строительной площадки, непосредственном участии в формировании ТЗ на КИП и А, сборке, отладке режимов, составлении эксплуатационной документации, подбору и обучении персонала. Работы проводились в период с 2018 по 2021 гг.

Комплекс предназначен для низкотемпературной термической переработки отходов (термической деструкции), не относящихся к опасным, а именно: полиэтилен низкого и высокого давления, полипропилен, полиуретан, полиэтилентерефталат, масла моторные и трансмиссионные;

При работе комплекса не создается избыточное давление в системе более 0,05 МПа (исходя из параметров датчиков-преобразователей, максимальной уставкой срабатывания). Давление контролируется датчиками – преобразователями с выдачей унифицированного сигнала на контрольную панель оператора. Избыточное давление сбрасывается автоматически.

Система отопления Комплекса адаптирована к работе на жидком углеводородном топливе и синтез-газе собственного производства из вышеперечисленных отходов.

Данная работа имеет перспективу в части организации дополнительных узлов выработки электроэнергии с использованием жидкого углеводородного топлива и синтез-газа для собственных нужд предприятия.

Оборудование имеет все необходимые средства безопасного контролируемого осуществления технологического процесса. В качестве готовой продукции получаем высококачественное жидкое пиролизное топливо.



Контакт: +7702/986066

Директор

ДОДАТОК 2-1

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
МЕМЛЕКЕТТІК ТЕХНИКАЛЫҚ РЕТТЕУ ЖҮЙЕСІ**



MEMBER OF MULTILATERAL
REGISTRATION AGREEMENTS



ISO 9001

"Ұлттық ССО" АҚ СРО Қарағанды филиал, Қарағанды қаласы,
Анжерская к., 22/2, kaz_sso@karaganda.kz, kar_naceks@mail.ru
Тел: +7 7162 22 22 22, факс: +7 7162 22 22 22

КЗ. О.10.0317/ КСС № **0011774**

СӘЙКЕСТІК СЕРТИФИКАТЫ
Мемлекеттік тілде берілген

№ 27 - маусым 2018 ж. № KZ.3510317.01.01.12973
Систем шарттарын сақтаған жағдайда "27" маусым 2019 дейін жарамды

1. Осы сертификат тиісті үлгіде өнімнің
Пеш отыны **сәйкестендірілгенін растайды**

топтамалы өндірісі; 2 7 1 0 3 1 7 6 2 0 9
Қазақстан, Қарағанды обл., Бұхар-Жырау ауданы. ІСЭО СЭЖТІ нөмірі

"RecyclingCompany" ЖШС, Доскей ауылы, есеп кварталы 028, құрылыс 1724; **дайындалған**
23.06.17ж. ҚР Ішкі істер министрі бек. № 439 "Өрт қауіпсіздігіне қойылатын
жалпы талаптар" ТР;
15.10.16 №724 ҚР инвест. ж/е дамыту министрлігі бұйрығы бек.ТР;
белгіленген қауіпсіздік талаптарына сәйкес келеді

2. Өнім беруші (дайындаушы, сатушы) "RecyclingCompany" ЖШС
Қарағанды обл., Бұхар-Жырау ауданы, Доскей ауылы, есеп кварталы 028, құрылыс 1724;
өткізі;

3. Сертификат "Ұлттық ССО" АҚ Астана филиалы С3 25.06.18ж.
№ 924С сынақ хат. (КЗ.И.01.0210 от 14.06.2013 до 14.06.2018);
"Центргеоланалит" ЖШС СО 27.06.18ж. № номерсіз сынақ хаттамасы; **негізінде беріледі**
19.06.18ж. № 549 өнім;

4. Қосымша ақпарат № 10 сертификаттау сұлбасы;
"Ұлттық ССО" АҚ СРО ҚФ 27.06.18ж. № 100 өндіріс жағдайын сараптау актісі, КЗ.О.10.0317/;
техникалық регламентке сәйкес болуы керек;



Сәйкестікті растау жөніндегі орган басшысының
немесе ол уәкілеттісін берген
тұлғаның қолы

Сарапшы-аудитор қолы

Е.Пак

Н.Ға-Шен-Тин

ДОДАТОК 2-3



KZ.T.10.0109

Испытательный центр ТОО «Центргеоланалит»
100008, г. Караганда, бульвар Мира, 12;
тел/факс: 8(7212) 42-60-39
Лаборатория исследований угля, нефти и газа
100008, г. Караганда, бульвар Мира, 16а
тел: 8 (7212) 42-55-98

Заказ № 4645-2-18

Заказчик: ТОО «Recycling Company», Карагандинская обл., п. Доскей, уч кв 028, уч 1662, блок 1

Объект: печное топливо, проба № 2

Метод определения: смешанный

Дата проведения испытания: май 2018 г.

Всего листов
Лист 1

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

Наименование показателей	Результаты испытаний
Фракционный состав: °С при 10% перегоняется 90 % перегоняется До 360 °С перегоняется 65%	178 выше 360
Температура вспышки в закрытом тигле, С°	24
Вязкость при 20 °С, сСт	9,61
Массовая доля воды, %	отсутствие
Массовая доля серы, %	0,41
Плотность при 20 °С, г/см ³	845
Температура застывания, С°	-19
Зольность, %	0,001
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие
Массовая доля мех. примесей, %	отсутствие

Протокол распространяется на образцы, подвергнутые испытаниям.

Начальник лаборатории
исследования угля, нефти и газа



Нестерова Н.А.

Частичная перепечатка протокола без разрешения ИЦ ТОО «Центргеоланалит»
ЗАПРЕЩЕНА.

ДОДАТОК 2-4



KZ.T.10.0109

Испытательный центр ТОО «Центргеоаналит»
100008, г. Караганда, бульвар Мира, 12;
тел/факс: 8(7212) 42-60-39
Лаборатория исследований угля, нефти и газа
100008, г. Караганда, бульвар Мира, 16а
тел: 8 (7212) 42-55-98

Заказ № 4645-2-18

Заказчик: ТОО «Recycling Company», Карагандинская обл., п. Доскей, уч кв 028, уч 1662, блок 1

Объект: печное топливо, проба № 1

Метод определения: смешанный

Дата проведения испытания: май 2018 г.

Всего листов 1

Лист 1

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

Наименование показателей	Результаты испытаний
Фракционный состав: °С при 10% перегоняется 90 % перегоняется До 360 °С перегоняется 65%	178 выше 360
Температура вспышки в закрытом тигле, С°	22
Вязкость при 20 °С, сСт	8,48
Массовая доля воды, %	отсутствие
Массовая доля серы, %	0,43
Плотность при 20 °С, г/см ³	845
Температура застывания, С°	-18
Зольность, %	0,001
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие
Массовая доля мех. примесей, %	отсутствие

Протокол распространяется на образцы, подвергнутые испытаниям.

Начальник лаборатории
исследования угля нефти и газа



Нестерова Н.А.

Частичная перепечатка протокола без разрешения ИЦ ТОО «Центргеоаналит»
ЗАПРЕЩЕНА.