

**Термохимическая конверсия и композиционные сорбенты
для нефтепродуктов на основе смесей целлюлозосодержащих
и полимерных отходов упаковки**

к.т.н. проф. Скопинцев И.В., Мелешкина А.М., д.х.н., проф. Мясоедова В.В.*

Университет машиностроения

8 (499) 267-07-31, iskopincev@mail.ru

**ФГБУН Институт химической физики*

им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

meleshkina.aleksandra@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрено рецептуростроение композитов на основе вторичных полимеров и целлюлозосодержащих бытовых отходов (типа TetraPак-упаковки), исследованы сорбционные способности полученных материалов и их использование для борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях. Обсуждены перспективы и возможности термохимической конверсии тары, упаковки и разработанных сорбентов, после их использования для сбора нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: разливы нефти, вторичные полимерные материалы, отходы упаковки, сорбент для сбора нефти

В настоящее время в мире отмечается стремительный рост потребления полимерных материалов. Р отходами пластмасс теряется большое количество ценных органических продуктов, повторное использование которых позволило бы, в частности, сократить потребление естественного сырья (нефти и газа) и загрязнение окружающей среды.

На городских свалках даже среднего города ежегодно скапливаются сотни тысяч тонн бытовых отходов. Разлагаясь, они отравляют воздух, почву, подземные воды и превращаются, таким образом, в серьезную опасность для окружающей среды и человека. Проблему уничтожения такой огромной массы отходов, бесспорно, можно отнести к категории экологических.

Тема «упаковка и экология» нередко возникает лишь тогда, когда упаковка завершает свой жизненный путь на свалке. Альтернатива – причем реальная уже и в нашей стране – ее вторичная переработка. Первые шаги в области переработки потребительских отходов картонной упаковки «Тетра Пак» для напитков в промышленных масштабах стали появляться два десятка лет назад.

В России действуют несколько предприятий по переработке потребительских отходов картонной упаковки «Тетра Пак». Для кого-то этот бизнес уже стал устойчивым, а кто-то делает в нем только первые шаги. Но перспектива и потенциал этого направления очевидны уже многим.

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях является актуальной для всего мира. При разливе нефти наибольшую опасность представляет распространение ее на больших площадях, приводящее к нарушениям экологического баланса и делающее невозможным нормальное функционирование биологических систем и технических средств в течение длительного времени. Особенно опасным является попадание нефти и нефтепродуктов в водную среду, поскольку это, как правило, сопряжено с возможностью загрязнения территорий, находящихся в десятках и сотнях километров от места аварии.

Цели настоящей работы:

- создание технологии совместной переработки отходов производственного потребления (полиолефиновых пленок) с отходами общественного потребления (Tetra Pак-упаковка);
- разработка композиционного материала с сорбционными свойствами на основе полимерного связующего и наполнителя из б/у упаковки;
- поиск закономерности влияния природы и состава связующего и дисперсного напол-

нителя на энергосберегающие условия переработки;

- экспериментальное определение оптимального состава полимерного композиционного сорбента с максимальной сорбционной способности по отношению к нефти.

Известные в настоящее время способы сбора проливов нефти с поверхности воды, используют в качестве сорбентов:

1. порошок эластомера-блоксополимера стирола с этиленом и бутиленом;
2. перья водоплавающей птицы;
3. волокнистый материал из полипропилена или модифицированного базальтового волокна в виде сетки с размером ячеек 5-30 см с напыленными на него поверхностно-активными веществами;
4. волокнистый целлюлозный материал – ватин, техническая вата или отходы текстильного производства с нанесенным на него блоксополимером стирола с бутадиеном с содержанием стирола от 10 до 50 мас.% [1].

К недостаткам упомянутых способов можно отнести их высокую стоимость, технологические трудности сбора сорбента с поверхности воды, невозможность регенерации, применение первичных полимерных материалов.

Для решения поставленной задачи рассмотрим возможность использования в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов композиционного материала на основе вторичных полимеров (например, пленочные отходы), используемых в качестве связующего, и целлюлозосодержащих отходов (например, картонно-бумажная тара и Tetra Pak-упаковка), используемых в качестве наполнителя.

На смесительных вальцах была получена опытная партия образцов, содержащих вышеуказанные отходы в широком диапазоне составов при различных температурах и сдвиговых деформациях [2].

Проведенные работы по созданию рецептуры композитов на основе вторичных полимеров и целлюлозосодержащих бытовых отходов упаковки (Tetra Pak-упаковка) подтверждают возможность их использования для локализации и сбора нефтепродуктов с водных поверхностей.

Нами было выявлено оптимальное соотношение связующего и наполнителя в композите. Оно отличается улучшенными параметрами энергоэффективности, переработки исходных компонентов и повышенной производительностью в композиционные сорбенты.

Установлено, что для осуществления процесса сорбции оптимальное объемное отношение нефтепродуктов и сорбента составляет 3:1.

Целлюлозные, лигноцеллюлозные и полимерные отходы упаковки, а также композиционные сорбенты на их основе, в том числе, содержащие нефтепродукты, могут быть подвергнуты различным технологиям термохимической конверсии.

Прямое сжигание. Для целлюлозных, лигноцеллюлозных отходов и биомассы возможно применить метод прямого сжигания с предварительным брикетированием этих материалов. Прямое сжигание твердотопливных изделий на основе отходов целлюлозы (бумажная и картонная упаковка) или лигноцеллюлозных (тара и щепы из древесины) – это самый древний и распространенный способ получения тепла. Следует обратить внимание, что в соответствии с новым Европейским стандартом сырье для пеллет не ограничивается только лигноцеллюлозными отходами лесозаготовки, лесопиления, лесопереработки и деревообработки, но также включает разнообразные виды однолетних и многолетних растений, отходы целлюлозно-бумажных производств, бумажной упаковки, деревянной тары и некоторые другие виды сырья.

Особенности предлагаемых составов композитов для пеллетирования и брикетирования [3], содержащих многофункциональные твердые пластифицирующие компоненты, открывают возможности совершенствования производства: снижение энергозатрат и значительное увеличение эффективности и технологичности на всех технологических стадиях пе-

переработки сырья.

Предлагаемые композиции для производства топлива обладают преимуществами [4]:

- улучшение перерабатываемости возобновляемого сырья;
- снижение энергозатрат вследствие уменьшения давления при прессовании и гидрофобизации - «подсушивающего эффекта» исходного сырья;
- повышение прочности (и снижение крошимости) брикетов и пеллет;
- улучшение блеска поверхности и в ряде составов повышение белизны их окраски;
- повышение значений плотности до $1,2 \text{ г/см}^3$ и более;
- увеличение продолжительности горения (горит без выделения дыма, ровно);
- повышение теплотворной способности: тепловой эффект сгорания в 1,5 раза больше, чем у древесины и у углей;
- в связи с низкой пожароопасностью удобство хранения, и транспортировка (так как брикеты/гранулы обладают высоким значением насыпной массы); возможна автоматическая подача-загрузка в котел и автоматизация процесса получения тепловой энергии;
- экологическая чистота;
- многофункциональность и возможность использования для сжигания в котлах коммунально-бытового и производственного назначения, в энергетических установках тепловых и электрических станций, или, например, в системах котел – турбина.

Прямое сжигание представляет собой процесс полного окисления топлива при температурах 900 – 2000 °С. При термическом разложении целлюлозы и гемицеллюлозы происходят сложные химические реакции с образованием смеси горючих газов. При низких температурах скорость горения определяется кинетическими процессами, а при высоких температурах определяющим становится процесс тепломассопередачи. Но при этом следует обратить внимание на то, что для сжигания этих отходов требуется создание нового специального оборудования или реконструкции существующего. Во многих европейских странах значительное внимание уделяется энергетике, базирующейся на местных энергетических ресурсах.

Например, в Дании эксплуатируется более 80000 установок малой мощности для сжигания биомассы и целлюлозосодержащих отходов. Причем 41 фирма выпускает 130 типов таких котлов. В странах Балтии, например, в Латвии также производятся специализированные котлы для сжигания лигноцеллюлозных пеллет, брикетов и щепы.

Для повышения производительности выработки энергии и повышения КПД эффективным является многоступенчатое сжигание:

- пиролиз отходов биомассы в шнековом аппарате, который обогревается снаружи дымовыми газами, поступающими из автономного пароперегревателя;
- сжигание коксового остатка в основном котле;
- сжигание пиролизного газа в автономном пароперегревателе.

Дымовые газы после пиролизера очищаются в циклоне и охлаждаются в автономном воздухоподогревателе. Аналогичный подход реализован при совместном сжигании биомассы, лигноцеллюлозных отходов тары и упаковки и угля в энергетических котлах. На первой стадии осуществляется пиролиз при 800 °С. Летучие продукты после горячей очистки поступают в котел, где используются в качестве подсветки при сжигании угля.

Термохимическая газификация. Для отработанных композиционных материалов, сорбировавших нефтепродукты, следует рекомендовать другой метод термохимической конверсии – газификацию. Существуют следующие основные перспективные направления развития технологии газификации [5]:

- 1) газификация низкосортных, в первую очередь сернистых, твердых топлив с целью получения отопительных и энергетических газов;
- 2) газификация с целью получения газового сырья (генераторного газа, газов-восстановителей, водорода);
- 3) газификация с целью производства заменителей природного газа.

Термохимическая газификация представляет собой процесс частичного окисления углеродосодержащего сырья с получением генераторного газа – газообразного энергоносителя. Газификация происходит при рабочих температурах процесса 800-1200 °С. В качестве окислителя могут использоваться воздух, кислород, пар или их смеси [4].

При воздушной газификации получается генераторный газ с теплотой сгорания 4-6 МДж/м³. Этот генераторный газ пригоден для использования в котлах, газовых двигателях и системах котел – турбина.

Газификация кислородом или паром обеспечивает повышенную теплотворную способность (10 – 18 МДж/м³) генераторного газа, который пригоден для транспортировки по трубопроводам.

В целях получения газа с низким содержанием смол используется двухступенчатая технология газификации.

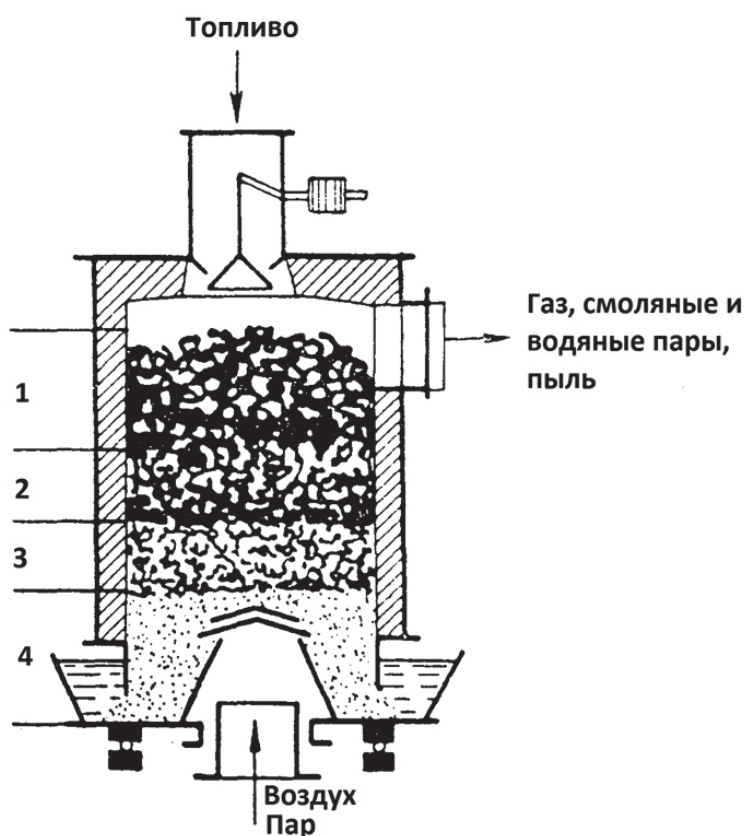


Рисунок 1. Схема расположения зон в газогенераторе

Газификация твердого топлива представляет собой совокупность окислительных и восстановительных процессов, в результате которых органическое вещество из исходного продукта – биомассы, лигноцеллюлозных материалов лесо-, дерево-, торфопереработки, железнодорожных шпал, резинотехнических изделий и автомобильных шин, гудронов, полимерных отходов и отработанных композиционных материалов, содержащих нефтепродукты, а также низкосортного угля, сланцев и др. превращается в смесь газов, содержащую горючие компоненты (СО, Н₂, СН₄ и т.п.) и балластные примеси (СО₂, N₂, Н₂О). Процесс газификации органического топлива осуществляется в газогенераторах, представляющих собой вертикальную шахтную печь, в которую сверху загружается газифицируемое топливо. Слой топлива поддерживается внизу колосниковой решеткой. Воздух подается снизу, образующийся генераторный газ отводится сверху. Остающиеся после газификации зола и шлак удаляются в нижней части генератора. Топливо, опускаясь постепенно вниз, претерпевает в генераторе последовательно ряд изменений.

В газогенераторе можно условно выделить по вертикали сверху вниз четыре зоны (см. рисунок 1): 1 – подсушки топлива; 2 – сухой перегонки; 3 – газификации (восстановления и горения); 4 – золы и шлака.

Поступающее в газогенератор дутье проходит через шлаковую подушку (зону золы и шлака), в которой оно несколько подогревается и затем поступает в раскаленный слой топлива (зону горения), где происходит сгорание топлива за счет кислорода дутья с образованием, главным образом, двуокиси углерода.

Поднимаясь выше и встречая на своем пути раскаленное топливо (в зоне восстановления), двуокись углерода и водяные пары, находящиеся в дутье, восстанавливаются в горючие газы — окись углерода и водород. Углерод кокса в зоне газификации переходит в газообразное состояние, от топлива остаются лишь зола и шлак. Выходящий из зоны газификации генераторный газ, поднимаясь выше, нагревает топливо. Проходя через зону сухой перегонки, газ производит термическое разложение топлива и уносит с собой продукты полукоксования – газ, смоляные пары, водяной пар. Топливо в зоне сухой перегонки превращается в полукокс и далее в кокс. Выше зоны сухой перегонки генераторные газы, будучи еще достаточно нагретыми (в зоне подсушки), производят сушку топлива, загружаемого в газогенератор. Высота зоны подсушки должна быть тем больше, чем крупнее куски и выше влажность топлива.

В процессе газификации по всей высоте слоя топлива происходят существенные изменения. Топливо под действием высокой температуры теряет влагу, выделяет летучие соединения, а твердый остаток сухой перегонки взаимодействует с дутьем.

Описанный выше процесс называется прямым, в нем топливо и газ движутся в газогенераторе в противоположных направлениях, т.е. навстречу друг другу. При этом сушка и прогрев топлива происходят за счет тепла газов, выходящих из нижнего слоя раскаленного кокса, где происходит химическое взаимодействие дутья и газа с раскаленным топливом. При высокой влажности топлива тепла газа может не хватить для его сушки и прогрева, потому что в нижнюю зону будет поступать холодное сырое топливо и процесс газификации может нарушиться. В газе резко увеличится содержание двуокиси углерода и теплота сгорания его снизится. При газификации топлива по прямому процессу с большим выходом летучих соединений в газе, выходящем из газогенератора, содержится значительное количество смолы, выделяющейся в зоне сухой перегонки топлива.

В газогенераторах под давлением можно успешно газифицировать мелкозернистое топливо. Преимущество газификации под давлением [6] особенно проявляется, если применяется парокислородное дутье. В этом случае расходуется энергия лишь на нагнетание в генератор кислорода. Вместе с тем в корпусе газогенератора производится газ под давлением, достаточным для транспорта этого генераторного газа к потребителям на десятки километров.

Литература

1. Бембель В.М., Басова С.П., Сафонов Г.А. Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды//Патент RU (11) 2097125 (13) Р 1.
2. Ла Мантиа Ф. Вторичная переработка пластмасс//Перевод с англ. под ред. Заикова Г.Е. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
3. Мясоедова В.В. Состав для изготовления топливных брикетов//Патент EP1090095.
4. Мясоедова В.В. Состав для изготовления топливных брикетов//Патент NO320094.
5. Мясоедова В.В. Термохимическая конверсия, газификация и сжижение лигноцеллюлозной биомассы//Вестник биотехнологий и физико-химической биологии имени Ю.А. Овчинникова. – 2011. – №1. – Т. 7. – С. 41–47.
6. Скопинцев И.В., Мелешкина А.М., Шибанов А.В., Мясоедова В.В. Новые композиционные сорбенты для нефтепродуктов на основе смесей целлюлозосодержащих и полимерных отходов упаковки и их термохимическая конверсия//Packaging R&D. – 2013. – №2 (33). – С. 38-44.