

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Юсевич,
Е. И. Грушова, О. В. Куис

ВТОРИЧНЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2012

УДК 661.7-047.84:502.174.1(075.8)

ББК 35.61я73

Ю89

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра технологии важнейших отраслей промышленности
Белорусского государственного экономического университета

(кандидат технических наук, доцент,

заведующий кафедрой *М. В. Самойлов*;

доктор химических наук, профессор *В. А. Тарасевич*);

доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории

физико-химической механики природных дисперсных систем

Института природопользования НАН Беларуси *П. Л. Фалюшин*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Юсевич, А. И.

Ю89 Вторичные виды сырья в технологии органического синтеза : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / А. И. Юсевич, Е. И. Грушова, О. В. Куис. – Минск : БГТУ, 2012. – 164 с.

ISBN 978-985-530-184-5.

Рассмотрены общие понятия в области образования и использования отходов в соответствии с нормативно-правовой базой Республики Беларусь. Приведены состав и свойства различных отходов производства и потребления продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Отдельное внимание уделено проблемам применения отходов в качестве сырья для промышленного органического синтеза с учетом химизма процессов, технологических ограничений, а также степени воздействия на окружающую среду.

Книга представляет интерес для студентов, аспирантов, научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области нефтепереработки, основного органического и нефтехимического синтеза, а также переработки полимерных материалов.

УДК 661.7-047.84:502.174.1(075.8)

ББК 35.61я73

ISBN 978-985-530-184-5

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012

© Юсевич А. И., Грушова Е. И.,
Куис О. В., 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ В ОБЛАСТИ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ	9
1.1. Термины и определения	9
1.2. Классификация отходов, образующихся в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности	11
1.3. Классификация способов переработки отходов	18
1.4. Учет образования и использования вторичных материальных ресурсов	21
2. ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	24
2.1. Способы утилизации нефтесодержащих отходов	26
2.2. Сернокислотные отходы	42
2.2.1. Кислые гудроны	42
2.2.2. Отработанная серная кислота	49
2.3. Отработанные нефтяные масла	53
2.3.1. Характеристика и методы регенерации отработанных масел	53
2.3.2. Технологические процессы и установки по переработке отработанных масел	63
3. ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	70
3.1. Отходы и побочные продукты производства бутиловых спиртов	70
3.2. Отходы и побочные продукты производства гликолей	74
3.3. Отходы и побочные продукты производства глицерина	75

3.4. Побочные продукты производства замещенных фенолов	78
3.4.1. Побочные продукты производства фенола и ацетона	78
3.4.2. Побочные продукты производства дифенилолпропана	83
3.5. Побочные продукты производства синтетических жирных кислот и фталевого ангидрида	84
3.5.1. Побочные продукты производства синтетических жирных кислот	84
3.5.2. Побочные продукты производства фталевого ангидрида	87
3.6. Состав и области применения побочных продуктов производства ароматических углеводородов	88
3.6.1. Применение побочных продуктов производства алкилбензолов	88
3.6.2. Применение побочных продуктов производства стирола	91
3.7. Отходы производства диеновых мономеров	95
3.7.1. Свойства и состав кубовых остатков ректификации бутадиена-1,3	95
3.7.2. Состав побочных продуктов синтеза изопрена	97
3.8. Отходы производства ϵ -капролактама	103
4. ПИРОЛИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	108
4.1. Источники образования и состав твердых органических отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности	108
4.2. Особенности термического разложения твердых органических отходов	111
4.3. Характеристика продуктов пиролиза и направления использования	114
4.4. Методы и аппаратура для пиролиза твердых отходов	117

5. ИЗНОШЕННЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ ШИНЫ КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЕ	124
5.1. Ресурсы изношенных автомобильных шин	124
5.2. Методы утилизации изношенных шин	127
5.2.1. Физические методы	128
5.2.2. Химические методы	133
5.3. Состав, свойства и направления использования продуктов переработки изношенных шин	142
5.3.1. Резиновая крошка	143
5.3.2. Регенерат	145
5.3.3. Продукты пиролиза	146
5.3.4. Суспензия резины в нефтепродуктах	149
 6. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ	 151
 РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	 158

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической промышленности осуществляется в условиях, при которых сырьевые и энергетические ресурсы уже не могут считаться неисчерпаемыми. Поэтому на каждом новом этапе развития химии должны быть найдены иные пути экономии сырья и энергии за счет поиска и реализации принципиально новых технологических решений, а также создания высокопроизводительного оборудования и более совершенных производственных систем.

Следует иметь в виду и то, что затраты на сырье, топливо, энергию, материалы оказывают определяющее влияние на формирование затрат на производство промышленной продукции. Так, в структуре себестоимости доля затрат на сырье, топливо, энергию и материалы может превышать 75%.

Неиспользуемые отходы являются источником загрязнения окружающей среды, что вызывает необходимость выделения значительных средств на предотвращение этого загрязнения или на проведение природовосстановительных работ. Кроме того, значительные средства расходуются на удаление и складирование отходов: эти затраты достигают иногда 10% стоимости производимой основной продукции. Например, для хранения отходов каждой крупной ТЭЦ выделяется от 1000 до 3000 га земли. При этом в районе золошлаковых хранилищ загрязняются воды, воздух и почва. Под отвалами, свалками, накопителями часто отводятся ценные сельскохозяйственные земли. Только в ОАО «Беларуськалий» под солеотвалы занято свыше 250 га лучших пахотных земель. Высокая растворимость сбрасываемых солей способствует засолению почв, минерализации поверхностных и подземных вод, ухудшению гидрохимического режима водоемов. Непоправимый ущерб природе наносят выбросы вредных веществ в атмосферу, спуск загрязненных стоков в водоемы.

Таким образом, развитие материального производства сопровождается увеличением масштабов выхода различных отходов производства и потребления, возникающих в результате неполного использования исходного сырья. Одним из важнейших путей

рационального использования природных ресурсов, снижения материалоемкости продукции является утилизация отходов, которая имеет как экономическое, так и природоохранное значение. Вопросам использования отходов производства и потребления (вторичных материальных ресурсов) уделяется все большее внимание на всех уровнях хозяйственной деятельности.

Все сказанное заставляет пересмотреть сложившиеся взгляды, по-новому оценить проблемы бережного комплексного использования сырья, вторичных материальных и энергетических ресурсов, отходов производства.

Вопрос эффективности применения вторичных материальных ресурсов (ВМР) решается неоднозначно. Утилизация промышленных отходов в большинстве случаев требует значительных материальных затрат на подготовку отходов к переработке, переработку их в определенный вид продукции, транспортировку и пр.

В связи с этим для обоснованного планирования снижения норм расхода первичных материальных ресурсов, выбора наиболее эффективного варианта утилизации отходов, обоснования целесообразности этой утилизации в конкретных условиях действующего производства, определения приоритетности мероприятий по использованию вторичных ресурсов и направлений распределения соответствующих капитальных вложений, а также для определения изменения экономических показателей производства в результате внедрения указанных мероприятий необходима оценка экономической эффективности предполагаемых способов утилизации ВМР.

Уменьшить негативные последствия образования и неиспользования отходов, снизив при этом удельный расход природного сырья на производство промышленной продукции, можно несколькими путями: сокращением образования отходов на единицу продукции; повышением степени использования отходов; разработкой и применением комплексных методов переработки.

Наиболее рационально проблема отходов решается в первом случае, что связано с созданием и внедрением безотходных, малоотходных и ресурсосберегающих технологий. Достижения научно-технического прогресса создают необходимые для этого условия. Однако в ближайшей перспективе технически невозможен и экономически нецелесообразен перевод всех технологических процессов на безотходные схемы. Поэтому параллельно с внедрением

принципиально новых безотходных и малоотходных технологий должны решаться и вопросы повышения степени использования образующихся и уже накопленных отходов. Причем эта проблема должна решаться не только с отраслевых позиций или в рамках отдельного предприятия – источника отходов, но и в масштабах двух или нескольких предприятий различных отраслей, территориально-производственного комплекса, региона, государства. Такой подход создаст условия для формирования безотходных промышленных узлов, регионов и т. п.

Ресурсосберегающая технология – такая организация производства, при которой отходы сведены к минимуму и перерабатываются в реальные вторичные материальные ресурсы. При ресурсосберегающей технологии предполагается создание оптимальных технологических схем с замкнутыми материальными и энергетическими потоками.

Ресурсосберегающие технологии позволяют:

- снизить или предотвратить размер ущерба, наносимого окружающей среде выбросом отходов;
- уменьшить площади земель, занятых отвалами, накопителями, свалками отходов;
- снизить загрязнение окружающей среды от переработки первичного сырья, «компенсирующего» неиспользование вторичных материальных ресурсов, содержащихся в отходах, а также тепла, содержащегося во вторичных энергетических ресурсах.

Комплексная переработка сырья – это применение всех минеральных составляющих сырья путем превращения их в полезные продукты за счет совмещения нескольких производств внутри одного предприятия. С комплексным использованием сырья сопрягаются проблемы переработки и утилизации побочных продуктов и отходов производства и применения их в качестве вторичных материальных ресурсов. В последние годы благодаря развитию науки и техники постоянно расширяется номенклатура используемых отходов в химической промышленности.

Очень важна максимально полная утилизация полимерных отходов, поскольку она дает возможность не только уменьшить расход нефти и газа на их синтез, но и снижает нагрузку на окружающую среду, так как в атмосферных условиях полимеры разлагаются очень медленно.

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ В ОБЛАСТИ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

1.1. Термины и определения

Закон Республики Беларусь от 20 июля 2007 г. № 271-З «Об обращении с отходами» дает следующее определение вторичных материальных ресурсов: «Вторичные материальные ресурсы – отходы, которые после их сбора могут быть вовлечены в гражданский оборот в качестве вторичного сырья и для использования которых в Республике Беларусь имеются объекты по использованию отходов».

В научно-технической литературе, посвященной проблеме утилизации отходов, ко *вторичным материальным ресурсам* относят отходы производства и потребления, которые на данном этапе развития науки и техники могут быть использованы непосредственно или после дополнительной обработки для производства продукции, выполнения работ, оказания услуг в соответствии с требованиями, установленными техническими нормативными правовыми актами.

Отходы производства – это остатки сырья, материалов, веществ, изделий, предметов, образовавшиеся в процессе производства продукции, выполнения работ (услуг) и утратившие полностью или частично исходные потребительские свойства. К отходам производства относят образующиеся в процессе производства побочные продукты, не находящие применения в данном производстве.

Почти в каждом химическом производстве кроме целевого продукта образуются вещества, которые не находят применения и идут в отходы производства. Причины появления отходов самые различные: примеси в сырье, низкая селективность сложных реакций, многокомпонентность сырья. В отходы идут также отработанные вспомогательные материалы (катализаторы, растворители, экстрагенты и др.).

Отходы потребления – это остатки веществ, материалов, предметов, изделий, товаров (продукции или изделий), частично или полностью утративших свои первоначальные потребительские свойства для использования по прямому или косвенному назначению в результате физического или морального износа в процессах общественного или личного потребления (жизнедеятельности), использования или эксплуатации.

Отходы потребления подразделяются: на отходы производственного потребления – изношенные изделия из резины, отработанные химические реагенты, катализаторы, нефтяные масла и отходы бытового потребления – пришедшие в негодность изделия личного потребления и домашнего обихода, а также отходы, образующиеся в офисах, учреждениях.

Отходы производственного потребления и отходы производства называются **промышленными отходами**.

Ко вторичным материальным ресурсам не относятся безвозвратные потери сырья и материалов, образующиеся за счет испарения, усушки, упарки и других причин, а также возвратные отходы производства, которые могут быть использованы вторично, без доработки в качестве сырья в том же технологическом процессе, где они образовались.

Вторичные материальные ресурсы подразделяются на используемые и неиспользуемые:

– **используемые ВМР** – отходы, используемые в производстве в качестве сырья или добавки к нему для выработки продукции (неосновного производства) на предприятиях, где эти отходы образуются, или за их пределами;

– **неиспользуемые ВМР** – отходы, не используемые в настоящее время из-за отсутствия капитальных вложений в их переработку, отсутствия потребителя и разработанных организационно-технических мероприятий по их применению.

Побочными продуктами следует считать такие продукты, которые образуются в результате физико-химической переработки сырья наряду с основной продукцией, но не являются целью производственного процесса и могут быть использованы в народном хозяйстве без доработки в качестве готовой продукции.

К побочным продуктам можно отнести: газы нефтепереработки, α -метилстирол в производстве фенола и ацетона, аммиачную воду в производстве карбамида, серу и гипосульфит при

очистке сланцевого бытового газа, высшие спирты в производстве синтетических каучуков.

Побочные продукты в большинстве случаев являются товарными, т. е. имеют стандарт или технические условия и цену. Производство их планируется. В калькуляции себестоимости выпускаемой продукции нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности побочные продукты чаще всего обозначаются как попутные продукты.

Побочные продукты, используемые недостаточно, условно относятся к категории отходов производства и, следовательно, ко вторичным материальным ресурсам.

Оптимизация ресурсопотребления и ресурсосбережения – это комплекс законодательно-правовых, экономических, нормативных, информационных, образовательных и научно-технических мер, направленных на снижение до оптимальных значений удельного расхода экономических ресурсов в расчете на единицу продукции, технологического процесса, ВВП регионов и страны в целом; создание в обществе «ресурсосберегающего климата», стимулирующего экономическое отношение к расходованию природных ресурсов и защиту окружающей среды.

Ресурсосберегающие технологии – это совокупность процессов в производстве и быту, которые осуществляются при научно обоснованном нормативном расходе энергии, сырья, материалов и труда, обеспечении заданного качества, требуемой производительности и минимальном воздействии на окружающую среду.

1.2. Классификация отходов, образующихся в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Классификация отходов осуществляется с целью их идентификации, а также организации учета, надлежащего обращения и рационального использования.

В соответствии со статьей 15 Закона «Об обращении с отходами» отходы классифицируются по видам в зависимости:

- 1) от происхождения;
- 2) агрегатного состояния;
- 3) степени опасности;

- 4) возможности их использования;
- 5) организации удаления.

Как было упомянуто в предыдущем подразделе, *применительно к происхождению* различают отходы производства и отходы потребления. Кроме того, в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности все производства, где образуются отходы и побочные продукты, подразделяются на две группы в зависимости от типа используемых технологических процессов.

К первой группе относятся производства с комплексной физико-химической переработкой сырья, в результате которой, помимо основной продукции, образуются побочные продукты, а также отходы производства.

Отходы производства для этой группы предприятий представляют собой продукты физико-химической переработки сырья, не являющиеся целью производства, которые могут быть использованы как готовая продукция после доработки или в качестве сырья для переработки. Они образуются вследствие содержания в сырье компонентов, не используемых в данном производстве или образующихся в процессе производства в результате физико-химических преобразований.

К этой группе производств относятся: нефтепереработка, основной органический синтез, промышленность синтетического каучука, сланцепереработка. Отходами производства в этих отраслях являются: кислые гудроны, смолы пиролиза, фенольная смола, сульфатные и кислые воды, кубовые остатки, шламы и т. д.

Вторую группу представляют производства с механической и механохимической переработкой сырья и материалов, в результате которых образуются товарная продукция и отходы производства. Отходами производства для этой группы предприятий являются: остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства продукции, не полностью утратившие свое качество, но не соответствующие стандартам. Эти отходы после предварительной доработки могут быть использованы в качестве сырья, добавки к нему или как готовая продукция.

В производстве шин, резиновых технических изделий (РТИ), резиновой обуви к отходам производства относятся: остатки резиновых смесей, образующиеся в резиносмесителях, вальцах, червячных прессах, вулканизированные обрезки шприцованных изделий и деталей, вулканизированная резиновая и асбестовая пыль от

шлифовки и шероховки готовых изделий, выпрессовки от вулканизации деталей и изделий, лоскуты, косяки от раскроя технических и других тканей, остатки проволоки и металлокорда, забракованные смеси, детали, изделия и т. д.

Происхождение отходов может также указываться по подотраслям промышленности:

- нефтеперерабатывающая;
- нефтехимическая (органический синтез);
- сланцеперерабатывающая;
- синтетического каучука;
- шинная;
- резиновой обуви;
- резиновых технических изделий;
- технического углерода.

В зависимости от агрегатного состояния различают:

1) твердые отходы: отработанные катализаторы, содержащие дефицитные компоненты; шламы, содержащие гидроокиси металлов; каучуковые отходы, получающиеся в производстве полимеров; полиэтилен, невулканизованные и вулканизованные резиновые, резинотканевые, резинометаллические отходы, изношенные изделия и материалы и др.;

2) жидкие отходы: полиалкилбензолная смола производства этилбензола, пенореагент, моторное топливо, смолы пиролиза, различные углеводородные фракции в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида, кубовые остатки производства стирола и α -метилстирола, отходы клеев, смазок, растворителей, отработанная серная кислота в производстве алкилбензина, спиртов, сульфатные воды в производстве синтетических жирных кислот, аммиачная вода в производстве карбамида, раствор хлористого натрия в производстве каучука;

3) газообразные отходы: несконденсированные газы производства стирола, этилбензола, водород в производстве бутанола из ацетальдегида, газы полукоксования в сланцепереработке, газы нефтепереработки.

По степени опасности (по воздействию на человека и окружающую среду) отходы делятся на опасные и неопасные.

К опасным относятся отходы, которые содержат вредные вещества, обладающие опасными свойствами (токсичность, взрывоопасность, пожароопасность, высокая реакционная способность)

или содержащие возбудителей инфекционных болезней, либо которые могут представлять непосредственную или потенциальную опасность для здоровья человека и окружающей природной среды, самостоятельно или при вступлении в контакт с другими веществами.

Например, отходами нефтепереработки, основного органического и нефтехимического синтеза, оказывающими вредное воздействие на окружающую среду, являются: полиалкилбензолная смола в производстве этилбензола; пенореагент; моторное топливо; смолы пиролиза; различные углеводородные фракции в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида; кубовые остатки производства стирола и α -метилстирола; отработанная серная кислота; сульфатные воды в производстве синтетических жирных кислот; аммиачная вода в производстве карбамида; раствор хлористого натрия в производстве каучуков; газы производства стирола, этилбензола; газы коксования в сланцепереработке; газы нефтепереработки; отходы клеев, смазок, растворителей от производства шин, РТИ и резиновой обуви и др.

Класс опасности отходов устанавливается с применением экспериментальных или расчетных методов по степени возможного вредного воздействия на окружающую природную среду при непосредственном или опосредованном воздействии опасного отхода на нее.

Для оценки опасности отходов для окружающей природной среды установлены следующие классы опасности:

- I класс – чрезвычайно опасные;
- II класс – высокоопасные;
- III класс – умеренно опасные;
- IV класс – малоопасные;
- неопасные.

Примерами неопасных отходов, не оказывающих вредного воздействия на окружающую среду, являются некоторые отработанные катализаторы и шламы, каучуковые отходы, твердые отходы резиновых производств.

По степени использования отходы делятся на используемые полностью или частично (вторичные материальные ресурсы) и неиспользуемые.

Отходы, используемые как сырье для получения нового вида продукции на данном предприятии и в смежных отраслях

промышленности: отработанная серная кислота, применяемая для производства минеральных удобрений; пиперилен, выделенный из пипериленовой фракции производства изопрена, может быть использован для получения олифы, малеинового ангидрида; невулканизированные резиновые, резинотканевые, текстильные отходы от производства шин, РТИ и резиновой обуви используются для выпуска изделий широкого потребления: шифера, бытовых дорожек и ковров, педалей и шин для детских велосипедов, шлангов для полива, палаток, фартуков, рукавиц и т. д.; вулканизированные отходы резиновых производств и изношенные резиновые изделия применяются для изготовления резиновой и резинотканевой крошки, регенерата, рубероида и т. д. Изношенные покрышки перерабатываются в крошку, которая является сырьем для изготовления строительных и технических материалов: изола, бризола, мастики «изол», химически стойких мешков и т. д.

Отходы, применяемые для повторного использования (с доработкой) в том же процессе: катализаторы, которые после регенерации вновь возвращаются в процесс; отработанная серная кислота с производства этилового спирта, которую укрепляют олеумом и возвращают в процесс; асботекстильные отходы, которые дорабатываются, обогащаются и вновь возвращаются в производство асботекстильных изделий.

Отходы производства и потребления, которые на современном уровне развития производства и утилизации не находят применения: кислые гудроны сернокислотной очистки масел; зола, фусы при термической переработке сланцев; шлам гидроокси алюминия в производстве стирола; резинометаллические отходы от производства шин и РТИ; изношенные резинотехнические и асбестотехнические изделия; вышедшая из употребления резиновая обувь; спорттовары, резиновые игрушки, асбестовые сетки и т. д.

Неиспользуемые отходы классифицируются по способу уничтожения: выбрасываются в атмосферу, сбрасываются на свалку или спускаются в водоемы, складываются в хранилищах, сжигаются без утилизации тепла.

В зависимости от организации, которая организует удаление отходов, последние делятся на коммунальные и прочие.

Для идентификации отходов применяется классификатор отходов.

Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь, утвержден постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 8 ноября 2007 г. № 85. В нем установлена система классификации отходов исходя из их происхождения и свойств. Все отходы сгруппированы по девяти блокам. Каждый блок разделяется на группы, а группы, в свою очередь, на подгруппы. Блоки и группы обозначаются римскими цифрами, а подгруппы – буквами. Ниже приведена структура блока V «Отходы химических производств и производств, связанных с ними».

Группа I. Отходы оксидов, гидроксидов, солей.

Подгруппа А. Шламы гальванические.

Подгруппа Б. Отходы оксидов, гидроксидов.

Подгруппа В. Отходы солей.

Группа II. Отходы кислот, щелочей, отработанные растворы.

Подгруппа А. Отходы неорганических кислот.

Подгруппа Б. Отходы органических кислот.

Подгруппа В. Отходы щелочей.

Подгруппа Г. Отработанные растворы и промывочные воды.

Группа III. Отходы химических средств защиты растений, фармацевтических и дезинфицирующих веществ, гигиенических средств, парфюмерно-косметической продукции.

Подгруппа А. Запрещенные для применения пестициды, относящиеся к стойким органическим загрязнителям.

Подгруппа Б. Непригодные для применения пестициды (кроме относящихся к стойким органическим загрязнителям).

Подгруппа В. Отходы гигиенических средств.

Подгруппа Г. Отходы фармацевтической продукции и ее производства.

Подгруппа Д. Отходы производства парфюмерно-косметических средств.

Группа IV. Отходы продуктов переработки нефти.

Подгруппа А. Отходы синтетических и минеральных масел.

Подгруппа Б. Отходы жиров (смазок) и парафинов из минеральных масел.

Подгруппа В. Отходы эмульсий и смесей нефтепродуктов.

Подгруппа Г. Отходы добычи нефти.

Подгруппа Д. Шламы минеральных масел, остатки, содержащие нефтепродукты.

Подгруппа Е. Остатки рафинирования нефтепродуктов.

Подгруппа Ж. Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов переработки нефти.

Группа V. Отходы органических растворителей, красок, лаков, клеев, мастик и смол.

Подгруппа А. Отходы галогеносодержащих растворителей и их смесей, других галогеносодержащих органических жидкостей.

Подгруппа Б. Органические растворители, их смеси и другие органические жидкости без галогенных органических соединений.

Подгруппа В. Шламы, содержащие растворители.

Подгруппа Г. Отходы лакокрасочных материалов (ЛКМ).

Подгруппа Д. Отходы клеев, клеящих веществ, мастик, смол.

Группа VI. Отходы пластмасс, резиносодержащие отходы.

Подгруппа А. Затвердевшие отходы пластмасс.

Подгруппа Б. Отходы незатвердевших пластмасс, формовочные массы и компоненты.

Подгруппа В. Шламы и эмульсии полимерных материалов.

Подгруппа Г. Отходы стекловолоконистых материалов и стеклопластиков.

Подгруппа Д. Отходы резиносодержащие (включая изношенные шины).

Подгруппа Е. Резиновые шламы и эмульсии.

Группа VII. Отходы текстильные, отходы производства химических волокон и нитей.

Подгруппа А. Отходы химических волокон и нитей, текстильные отходы и шламы.

Подгруппа Б. Текстиль загрязненный.

Подгруппа В. Прочие текстильные отходы.

Группа VIII. Прочие отходы химических производств и синтеза.

Подгруппа А. Лабораторные отходы и остатки химических препаратов.

Подгруппа Б. Отходы моющих и чистящих средств.

Подгруппа В. Катализаторы отработанные.

Подгруппа Г. Сорбенты.

Подгруппа Д. Кубовые остатки.

Подгруппа Е. Отходы полихлорированных бифенилов, дифенилов и терфенилов, полибромированных дифенилов, а также отходы веществ и изделий, их содержащих (исключая отходы синтетических и минеральных масел).

В подгруппах собственно указаны наименования отходов и их коды, выраженные семью знаками. Для некоторых отходов приведены сведения о степени опасности отходов и классе опасности опасных отходов.

Алгоритм идентификации отходов согласно классификатору отходов следующий:

- анализ процесса, в котором образовались отходы, и при необходимости определение химического состава;
- поиск нужного блока, группы и соответствующей подгруппы и далее собственно наименования отхода.

Следует отметить, что системы классификации отходов Беларуси и стран ЕС значительно отличаются. Например, если в странах ЕС отходы делятся на неопасные и опасные, то в Беларуси – на неопасные и отходы четырех классов опасности. В странах ЕС отходы также подразделяются по месту происхождения, в Беларуси этого не предусмотрено. Существуют и другие отличия. Поэтому в настоящее время ведется работа по адаптации белорусской системы классификации отходов к европейской в рамках проекта Еврокомиссии «Управление отходами – Европейский институт соседства и партнерства: Восточный регион». Проект реализуется с 2010 по 2012 г. в семи странах: Беларуси, Армении, Азербайджане, Грузии, Молдове, Украине и России.

1.3. Классификация способов переработки отходов

Номенклатура отходов весьма разнообразна. Промышленные, сельскохозяйственные, промысловые предприятия выпускают десятки тысяч видов продукции. При производстве каждого из них обычно возникает несколько типов газообразных, жидких и твердых отходов. В тех случаях, когда современный уровень развития производства позволяет с экономической выгодой переработать и/или утилизировать какой-либо отход, для каждого из них зачастую предлагается несколько конкурентоспособных технологий. Следовательно, возможные методы переработки и утилизации отходов еще более многообразны, чем номенклатура последних. В самом общем виде их можно разделить на две группы:

1) значительная часть отходов перерабатывается совместно с первичным сырьем и на оборудовании, предназначенном для этого сырья. Например, использование металлолома в сталеплавильных агрегатах, металлургических шлаков и железосодержащих отходов в производстве портландцемента, товарной продукции из отработанных масел и отходов нефтехимии и т. д.

Технологии переработки отходов, аналогичные применяемым для первичного сырья, можно назвать *индустриальными*;

2) способы, получившие преимущественное распространение в процессах специальной переработки вторичного сырья или защиты окружающей среды. Методы этой группы можно назвать *утилизационными*.

Индустриальные технологии классифицируют по многим признакам (непрерывные и периодические; гидро- и пирометаллургические; протекающие в твердой фазе или расплаве; физические; химические и т. д.).

Утилизационные технологии наиболее часто классифицируют по характеру превращений в веществе, обеспечивающих переработку отходов. По этому признаку все процессы переработки и обезвреживания отходов можно разделить на физические, химические, физико-химические, биохимические и комбинированные.

В *физических процессах* изменяются лишь форма, размеры, агрегатное состояние и некоторые другие свойства отходов при сохранении их качественного химического состава. Эти процессы доминируют, например, при дроблении и измельчении вскрышных пород, шлаков и зол, брикетировании рудной мелочи, строительных отходов, в магнитных и электрических методах сепарации смешанных отходов, в процессах сушки и испарения.

Химические процессы изменяют физические свойства исходного сырья и его качественный химический состав. К химическим методам переработки отходов можно отнести осаждение и комплексообразование. Как правило, они предусматривают добавление химических реагентов к нейтрализованной массе.

Важное место среди химических процессов занимают *термические способы*. Для ускорения обезвреживания загрязнителей или их извлечения во всех типах термических превращений могут быть использованы катализаторы. Термические способы предусматривают тепловое воздействие на отходы, которое приводит к изменению их первоначального состава. Виды термического

воздействия: сжигание, газификация, пиролиз, нагревание на воздухе, в вакууме и т. д. Наибольшее распространение получили первые три метода. Их существенное отличие друг от друга заключается в разной степени окисленности атмосферы, в которой они реализуются.

Методы осаждения основаны на обменных ионных реакциях с образованием малорастворимых в воде веществ, выпадающих в виде осадков.

Технологии комплексообразования используют для связывания тяжелых металлов, полициклических и ароматических углеводов, хлорорганики, нефте- и радиоактивных отходов. Комплексообразователями служат неорганические вяжущие типа портландцемента, зольных силикатов калия и натрия (жидкое стекло), извести, бентонита и др.

Недостаток метода – невысокая стойкость некоторых комплексообразователей к воздействию атмосферной и грунтовой влаги, изменению температурного режима, приводящая к разрушению композиционного материала.

Физико-химические процессы в утилизационных способах образуют наиболее представительную группу методов, используемых в основном не столько для переработки и утилизации, сколько для обезвреживания промышленных и бытовых отходов. В этом плане можно назвать методы коагуляции и флокуляции, экстракции, сорбции, ионного обмена, флотации, ультрафиолетового излучения, радиационного воздействия и др.

Биохимические процессы представляют собой химические превращения, которые протекают с участием субъектов живой природы, выполняющих роль биологического катализатора. Они основаны на способности различных штаммов микроорганизмов разлагать и/или усваивать многие органические соединения. Конечными продуктами биохимических превращений являются вещества неживой природы. На использовании биохимических превращений построены многие технологии, например методы переработки отходов с получением биогаза, биометаллургии, очистки сточных вод и др.

Реальные технологии редко могут быть сведены только к какому-либо одному виду превращений. Как правило, имеют место *комбинированные процессы*, являющиеся сочетанием двух и более типов превращений, один из которых может быть преобладающим.

1.4. Учет образования и использования вторичных материальных ресурсов

С целью повышения эффективности использования сырьевых ресурсов в отрасли для каждого технологического процесса устанавливаются научно обоснованные нормы образования и расхода ВМР.

Норма образования ВМР – это величина выхода отходов при переработке единицы основного сырья или при изготовлении единицы готовой продукции в условиях оптимального ведения технологического процесса на данном уровне развития техники и технологии производства.

Нормы образования разрабатываются для всех видов отходов производства и побочных продуктов.

Норма расхода ВМР – величина расхода отходов на изготовление единицы продукции по различным направлениям их использования с учетом технологических возможностей в условиях оптимального ведения технологического процесса переработки.

Нормы расхода ВМР разрабатываются для видов отходов и побочных продуктов, получение продукции из которых технически возможно и экономически целесообразно.

Нормы образования и расхода отходов производства и побочных продуктов необходимо пересматривать по мере развития технического прогресса в целях их снижения. В них нужно отражать внедрение более совершенной технологии и организационно-технических мероприятий.

Нормы образования и расхода ВМР подразделяются:

- по периоду действия (нормы для текущего и перспективного планирования);
- масштабу применения (нормы индивидуальные и среднеотраслевые групповые).

Годовые нормы (для текущего планирования) должны быть технически обоснованными, устанавливаются на год и применяются для текущего планирования объемов образования и использования.

Перспективные нормы разрабатывают на базе годовых норм, скорректированных с учетом технического прогресса, на более длительный период (5–10 лет). Эти нормы используют для определения ориентировочных объемов образования и применения ВМР на планируемый перспективный период.

Индивидуальная норма устанавливается по каждому определенному технологическому процессу или виду продукции на одном предприятии.

Среднеотраслевая групповая норма разрабатывается как средневзвешенная величина по определенному виду ВМР на однотипную продукцию по группе предприятий отрасли.

Нормирование ВМР производится по действующим инструкциям и методикам по нормированию расхода сырья и материалов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Большое значение для определения объемов образования и планирования применения отходов и побочных продуктов имеет правильный выбор метода их нормирования.

При разработке норм образования и расхода ВМР и побочных продуктов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности пользуются следующими методами:

1) для отходов, образующихся в процессе физико-химической переработки сырья, применяют расчетный метод. При этом составляются материальные балансы технологических процессов, представляющие собой математические выражения зависимости нормируемых видов отходов от определяющих факторов;

2) для отходов, образующихся при механической и механохимической переработке (обработке) сырья, материалов, полуфабрикатов, наряду с расчетным можно пользоваться опытными или статистическими методами при условии хорошей организации учета расхода материалов и полуфабрикатов на предприятии. Разработанные по этому методу нормы следует корректировать на основе достигнутых прогрессивных показателей.

Норма образования отходов физико-химической и механической переработки (обработки) сырья и материалов рассчитывается как разность между нормой расхода сырья и материалов на единицу продукции и их чистым (полезным) расходом, с учетом неизбежных потерь, обусловленных технологическим режимом данного производства, а также уровнем организации производственного процесса:

$$N_{об} = N - Q - \sum_{a=1}^m q_a,$$

где N – норма расхода сырья, материалов, кг/т, т/т, т/м², т/п. м, т/шт. и т. д.; Q – чистый (полезный) расход сырья, материалов на

единицу готовой продукции, т, м², п. м и т. д; q – неизбежные потери при выпуске единицы готовой продукции, т, м², п. м, шт.; a – вид неизбежных потерь, $a = 1, 2, \dots, m$.

Количество отходов производства, которое может быть использовано для получения новых видов продукции, определяется по формуле

$$N_{\text{отх}} = N_{\text{об}} V p,$$

где V – количество продукции или сырья, при переработке которого образуются отходы, т; p – коэффициент, учитывающий долю отходов, пригодных для использования (значение этого коэффициента должны определять отраслевые научно-исследовательские организации).

Нормы образования отходов производственного потребления (в нефтепереработке к ним относятся отработанные химические реагенты) рассчитываются исходя из концентрации отработанных реагентов как частное от деления количества отработанного химического реагента на количество пропущенного через реагент нефтепродукта:

$$N_{\text{об}} = \frac{G^{\text{от}}}{G} = \frac{G_1 K}{G},$$

где $G^{\text{от}}$ – количество отработанного химического реагента, кг, т; G – количество пропущенного через реагент нефтепродукта, кг, т; G_1 – количество расходуемого химического реагента, кг, т; K – остаточная концентрация отработанных реагентов в растворе, определяемая опытным путем в заводской лаборатории, г/л, %.

2. ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Нефтяная промышленность является одним из крупнейших источников загрязнения окружающей среды, поэтому в условиях растущего дефицита природных ресурсов, увеличения числа и масштабов техногенных аварий и катастроф проблема утилизации нефтесодержащих отходов стоит особенно остро. Основная часть образующихся нефтесодержащих отходов размещается в шламо-накопителях – нефтяных амбарах. В нефтяной промышленности особенно актуальна проблема ликвидации нефтяных шламов, накопленных на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях с начала их эксплуатации.

В основном шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10–56 мас. % нефтепродуктов, 30–85 мас. % воды и 13–46 мас. % твердых примесей (табл. 1).

Таблица 1

Состав шламов некоторых НПЗ

Компонент	Содержание, мас. %					
	в шламе НПЗ					в лову- шечной нефти
	Уфим- ского	Ново- Ярослав- ского	Рязан- ского	Кириш- ского	Ангар- ского	
Нефтепродукты	26–51	11–41	10–12	32–56	24–40	25–60
Вода	48–72	До 75	До 85	35–58	30–50	30–80
Механические примеси	1,3–6,0	3–35	3–5	6–10	10–46	1,5–5,0

При определении класса опасности шламов не учитывают входящие в их состав многие токсичные и канцерогенные элементы, к которым можно отнести ионы тяжелых металлов,

полиароматические и серосодержащие соединения, легкие ароматические фракции, нафтеновые углеводороды, минеральные и органические соли, поверхностно-активные вещества.

Попав в почву при захоронении шламов или со сточными водами, а также при аварийных разливах, нефть опускается под влиянием гравитационных сил и распространяется вширь под действием поверхностных и капиллярных сил. При вертикальном продвижении вдоль почвенного профиля создается хроматографический эффект, приводящий к дифференциации состава нефти: в верхнем, гумусовом горизонте сорбируется высокомолекулярный компонент, содержащий много смолисто-асфальтеновых веществ и циклических соединений; в нижние горизонты проникают в основном низкомолекулярные ароматические соединения. Эти соединения по сравнению с высокомолекулярными характеризуются более высокими растворимостью в воде и диффузионной способностью. Легкие ароматические углеводороды высокотоксичны, они трудно усваиваются микроорганизмами, поэтому долго сохраняются в нижних частях почвенного профиля в анаэробной обстановке.

Основную часть легкой фракции шламовых нефтепродуктов составляют парафиновые углеводороды C_5-C_{11} , которые разлагаются и улетучиваются еще на поверхности почвы или смываются водными потоками. Более высокомолекулярные парафиновые углеводороды $C_{12}-C_{17}$ не токсичны для живых организмов, но из-за высокой температуры застывания ($18^{\circ}C$ и выше) переходят в условиях земной поверхности в твердое состояние, лишая нефть подвижности.

О токсичности нафтеносодержащих соединений почти нет, но эти углеводороды окисляются очень трудно.

Смолы и асфальтены определяют физические свойства и химическую агрессивность нефти. В их состав входят канцерогенные полициклические ароматические структуры, содержащие серу, кислород, азот, микроэлементы. Последние с экологических позиций подразделяют на две группы: нетоксичные (например, кремний, железо, кальций, магний, фосфор) и токсичные (ванадий, никель, кобальт, свинец, медь, ртуть, молибден и др.), действующие на живые организмы как яды.

Таким образом, углубленное исследование химического состава нефтешламов, структуры и свойств их компонентов необходимо

для того, чтобы оценить токсические свойства отходов, предусмотреть все стадии переработки с выделением полезных компонентов и безопасной утилизацией остатков.

Переработка нефтесодержащих отходов представляет собой сложную техническую и технологическую задачу, обусловленную прежде всего устойчивостью нефтяных эмульсий, значительным содержанием механических примесей, неоднородностью перерабатываемого сырья, и направлена на разделение его на углеводородную часть, воду и механические примеси.

2.1. Способы утилизации нефтесодержащих отходов

Нефтесодержащие отходы можно разбить на следующие основные группы: отходы безреагентной обработки нефтесодержащих сточных вод; отходы, образовавшиеся в результате реагентной обработки нефтесодержащих сточных вод; смешанные отходы трудноразделяемых нефтесодержащих материалов (станочные эмульсии, синтетические ПАВ, флотоконцентраты и др.); принимаемые на регенерацию масла; продукты очистки нефтяных резервуаров.

К первой группе относятся осадки и жидкие отходы, задерживаемые на очистных сооружениях предприятий, шламы из шламонакопителей нефтеперерабатывающих заводов. Такие отходы содержат много воды, но легко отделяются от нее.

Ко второй группе отходов относятся осадки, образующиеся при очистке сточных вод с применением химических веществ (сульфата алюминия, хлорида железа, гидроксида кальция и др.), имеющие сложные физические свойства (гелеподобность), в результате чего отделение воды от нефтепродуктов затруднено.

Третья группа отходов содержит мало горючих компонентов, а физико-химические свойства их таковы, что они практически не поддаются отделению от воды.

К четвертой группе отходов относятся высококонцентрированные отходы нефтепродуктов, требующие специфических методов утилизации.

В процессе добычи, хранения и переработки нефти и в некоторых других технологических процессах в нефтегазовом комплексе

образуются нефтешламы – устойчивые тройные системы, содержащие воду, углеводород и механические примеси. Анализ химического состава нефтешламов в основном осуществляется или путем сжигания шлама с последующим определением содержания углерода, серы и азота, или определением только массовой концентрации углеводородной фазы в шламе. Однако результаты таких анализов недостаточно информативны и не могут являться основой для разработки вариантов технологии переработки нефтешламов.

Выбор способа обезвреживания и утилизации нефтешламов обусловлен содержанием в них нефтепродуктов. Все известные технологии переработки нефтяных шламов можно разделить на термические, химические, биологические и физико-химические.

Обезвоживание нефтесодержащих отходов. Для уменьшения объемов нефтеотходов, а также с целью повышения эффективности применяемых способов утилизации их предварительно отделяют от воды. Для этого применяют отстаивание, фильтрацию, центрифугирование, разделение в гидроциклонах, сушку, вымораживание. Так, отходы первой группы легко разделяются при отстаивании: за 1 ч объем осадка уменьшается на 35%. Для фильтрации отходов с высоким содержанием нефтепродуктов применяют ленточные фильтры и ручные фильтры-прессы. С целью улучшения фильтрации нефтеотходов проводят интенсивное их перемешивание, усредняющее состав, а также добавляют в них золу, полиэлектролиты и другие реагенты, изменяющие физико-химические свойства отходов и облегчающие процесс фильтрации. Осадки и отходы второй и третьей групп, также содержащие большое количество воды, гравитационными методами обезвоживаются плохо и требуют иных способов разделения. Для улучшения фильтрации нефтесодержащих осадков второй группы в них добавляют коагулянты, например известь (10 г/л) и хлорид железа (1 г/л). После коагуляции производится фильтрация на вакуум-фильтре. Производительность фильтра достигает $40 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а влажность осадка составляет 68–75%.

Осадки моечной воды, образующейся при мойке автотранспорта, легко разделяются в центробежном поле, для чего используют гидроциклоны, соединенные с бункерами-уплотнителями. В гидроциклоне происходит сгущение осадка, а в бункере-уплотнителе – дальнейшее его обезвоживание методами уплотнения. Недостатком

этого метода является значительный (до 50%) унос мелкодисперсной твердой фазы с водой. Для этих же целей применяются центрифуги непрерывного или периодического действия, обладающие высокой устойчивостью к эрозионному износу. Содержание твердой фазы в очищенной воде после центрифуги, как правило, составляет не более 0,001%, а влажность твердого осадка – не более 24%. Считают, что для очистки нефтесодержащих моечных вод более рационально использовать мобильные установки с вывозом твердой фазы и нефтесодержащего шлама на дальнейшую утилизацию.

Термические методы утилизации нефтешламов – это сжигание, сушка, пиролиз и другие высокотемпературные процессы и их комбинации. Однако ужесточение требований к охране окружающей среды обуславливает и увеличение затрат на очистку выбросов в атмосферу. В результате удорожания термические методы стали применяться значительно реже. Кроме того, вторичные отходы, образующиеся при сжигании, относятся к четвертому классу опасности и подлежат захоронению на специальных полигонах. Объем вторичных отходов примерно в 10 раз меньше, чем объем отходов до сжигания.

США и некоторые европейские страны запретили многие методы термического обезвреживания опасных веществ с целью предотвращения вредных выбросов в атмосферу.

Утилизационный вариант сжигания применяют для отходов, которые нельзя регенерировать с получением товарной продукции. Его реализация как автогенного процесса возможна при содержании не менее 14% углеводов в отходах. Для повышения эффективности сжигания отходы подвергают обезвоживанию, удаляют из них минеральные примеси и т. д., тем не менее сжигание даже при соблюдении всех мер снижения вредного воздействия на окружающую среду экологически небезопасно.

Процесс сжигания нефтесодержащих отходов может реализовываться в топках различных конструкций: камерных, циклонных, надслоевых. Особый интерес представляет турбобарботажный способ горения, который характеризуется следующими основными признаками:

- 1) процесс сжигания осуществляется в цилиндрической или узкой кольцевой камере при большой кратности обмена в тонком слое, приводимом во вращательное турбулентное движение. Слой

топлива быстро прогревается и частично распыляется на более мелкие чем при других способах капли;

2) процесс ведется при пониженном количестве первичного воздуха и большой его скорости. Барботажные элементы объединены в коллекторные блоки;

3) подача вторичного воздуха в камеру сгорания осуществляется над слоем отходов тангенциально с пересечением ее рабочего сечения. Недоиспарившиеся капли, вынесенные из слоя под действием центробежной силы, сепарируются на стенках камеры сгорания, что исключает механическую неполноту сгорания;

4) процесс сжигания ведется при повышенном значении коэффициента избытка воздуха.

Для сжигания нефтесодержащих жидких отходов, в том числе промышленных стоков и отработанных углеводородных масел, не подлежащих регенерации, можно использовать мобильную установку, в состав которой входят камеры сгорания и выброса, нагреватель, емкости с топливом и водой, центробежный и струйный насосы, запорно-регулирующая аппаратура и система управления.

Пары отходов с помощью воздуха подаются в камеру сгорания через четыре тангенциально установленных сопла, топливо для поддержания горения впрыскивается через центробежные форсунки, моторы установлены радиально в устьях воздушных сопел. Циклонный принцип организации сжигания создает хорошую турбулизацию веществ, подаваемых в камеру.

Голландская фирма Breda BV производит экономичные отопители производственных и складских помещений модели Thermobile, работающие на загрязненном дизельном топливе, отработанных моторных маслах и других нефтепродуктах. Отопители обеспечивают полное сгорание отработанных нефтепродуктов без дыма и запаха, которое осуществляется с помощью специального испарителя. Сбор несгоревших остатков на тарелке позволяет исключить загрязнение дымовых газов и обеспечить санитарно-гигиенические требования к уровню воздействия на атмосферу.

Для обезвреживания нефтесодержащих шламов, в составе которых присутствует значительное количество минеральных примесей, также используется сжигание. И хотя доля шлама, образующегося в процессе нефтепереработки, невелика (~1%), их общее количество достаточно большое. А поскольку нефтешламы

содержат 20–25% нефтепродуктов, утилизация образующегося при сжигании тепла представляет значительный интерес. Процесс проводится в печах с «кипящим» слоем, в многоподовых и барабанных печах. Температура отходящих газов достигает 800°C, что позволяет устанавливать котел-утилизатор с получением перегретого пара и горячей воды.

Сушка нефтешламов может применяться в качестве самостоятельного метода их утилизации, а также как промежуточный метод, служащий подготовительным этапом для другого способа обезвреживания. Для сушки нефтешламов используют сушилки с псевдооживленным слоем, вихревые, пневматические, аэрофон-танные, распылительные.

Получил распространение и двухступенчатый способ сушки, когда основная часть жидких компонентов удаляется предварительным прессованием.

Более рациональные методы утилизации нефтяных шламов заключаются в применении пиролиза для получения горючих газов, термической обработке нефтеотходов на движущемся твердом теплоносителе, нагретом до 350–750°C. Образующаяся при этом парогазовая смесь конденсируется, а затем отстаивается с разделением на воду и нефтепродукты.

Пиролизу можно подвергать отходы с невысокой влажностью (1–3%), т. е. нефтешлам можно использовать только после предварительной сушки. Пиролиз при ограниченном доступе воздуха и температуре 500–550°C позволяет не превращать органическую часть отходов в токсичные продукты сгорания, а применять продукты (газообразную, жидкую и твердую фазы) как топливо. Выход газообразных продуктов достигает 10%. Около 80% этих продуктов имеют теплоту сгорания 20 934–25 120 кДж/кг и используются как топливо. Нефтяной конденсат, выход которого составляет около 29%, имеет теплотворную способность порядка 37 000 кДж/кг. Его можно подвергать повторной переработке или применять в качестве топлива. Твердая фаза – это в основном углеродсодержащий материал, который можно использовать в качестве наполнителя тротуарной плитки.

Химические методы утилизации нефтешламов позволяют достичь их полного обезвреживания, а полученные продукты в ряде случаев могут быть использованы повторно. В основе химических методов лежат процессы экстракции растворителями, отвердения

с использованием неорганических (глина, жидкое стекло, цемент) и органических (полистирольные и эпоксидные смолы, полиуретаны) добавок. В итоге при обезвреживании нефтешламов химическими методами образуется продукт, который пригоден для использования при строительстве либо может быть реализован стороннему потребителю. Химическое обезвреживание нефтесодержащих отходов вдвое дешевле сжигания.

При смешении нефтешламов с оксидом щелочноземельного металла и поверхностно-активным веществом в отношении отходы : реагент, равном 1 : (1–10), образуется гидроксид, на поверхности которого, в свою очередь, происходит одновременная адсорбция отходов. В результате получается сухой гидрофобный порошок, который можно использовать в качестве облицовочного материала для различных хранилищ, а также применять в дорожном строительстве, для посыпки льда и др.

Японскими учеными был разработан способ химического обезвреживания отработанных масел с использованием порошкового реагента, состоящего из 85,4–91,4% негашеной извести, 7,2–10,5% силиката кальция, 1,2–3,9% силиката алюминия и 0,2% красителя. После подсушивания смеси при помощи внешнего источника тепла ее можно использовать в производстве строительных материалов.

Химическое обезвреживание применяют также для очистки поверхности водоемов от пролитой нефти. Для рассеивания нефти используют препараты эмульгирующего действия, которые представляют собой ПАВ, разбавленные органическим растворителем. Такие препараты способны к биологическому разложению под действием бактерий. Энергичное перемешивание с водой обработанных ими путем опрыскивания с воздуха нефтяных пятен приводит к рассеиванию отходов в толще воды и последующему биохимическому окислению.

Для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов и извлечения их из сточных вод используют жидкости, обладающие магнитными свойствами. Магнитные жидкости представляют собой многокомпонентные коллоидные системы, состоящие из воды, минеральных масел, магнитных материалов (Fe, Fe₃O₄) и других веществ. Магнитные жидкости на углеводородной основе (керосин и т. п.) хорошо растворяются в нефтепродуктах. При необходимости очистки водоема от нефти магнитную жидкость распыляют

по его поверхности, а затем (после ее растворения в нефтепродуктах) полученную смесь собирают с помощью магнитного устройства, передвигающегося по поверхности водоема.

К *физическим методам* утилизации нефтеотходов в основном относятся: разделение в центробежном поле, захоронение отходов на специальных полигонах – могильниках, вакуумное фильтрование и фильтрование под давлением.

Физико-химические методы предполагают использование специально подобранных реагентов, вызывающих изменение физико-химических свойств отходов с последующей обработкой на специальном оборудовании.

Среди существующих методов разделения нефтешламов с целью их утилизации выделяют экстракцию, гравитационное уплотнение, центрифугирование, замораживание, фильтр-прессование, вакуум-фильтрование и др. Наиболее перспективным методом считают центрифугирование с применением флокулянтов, позволяющее извлечь нефтепродукты на 85%, а механические примеси – на 95%. При обработке реагентами нефтешламов изменяются их свойства: повышается водоотдача, облегчается выделение нефтепродуктов.

В настоящее время для разделения нефтешлама широко используют центробежный метод в декандерах и сепараторах. Ведущими фирмами, поставляющими оборудование для центробежного разделения нефтешламов, являются: «Альфа-Лаваль» (Швеция), «Флоттвег» (Германия), «Премаг» (Австрия), НАО, Derrick (США), «Гинар сентрифюгасьон» (Франция).

В табл. 2 представлен гранулометрический состав механических примесей, выделенных из эмульсионных нефтешламов различных НПЗ.

Таблица 2

Фракционный состав механических примесей эмульсионного нефтешлама

НПЗ	Гранулометрический состав примесей, мас. %, в зависимости от размера частиц, мкм							
	>1000	>400	>100	>50	>40	>20	>10	<10
ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез»	2,5	1,8	2,3	4,6	1,9	6,9	13,6	66,4
ОАО «Уфанефтехим»	2,1	4,2	10,0	31,4	0,6	6,7	9,3	35,7
ОАО «Уфимский НПЗ»	9,4	6,0	4,5	26,2	0,5	1,5	4,1	47,8
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	3,8	–	12,0	7,0	0,7	1,2	26,8	48,7

Как видно из табл. 2, более 35 мас. % механических примесей составляют частицы фракции <10 мкм. Плотность этих частиц приблизительно равна 1, поэтому при центробежном разделении нефтешлама они отделяются вместе с нефтяной или водной фазой, загрязняя их. Эту фракцию механических примесей не всегда удастся выделить даже в сепараторах с высоким фактором разделения и применением высокоэффективных эмульгаторов.

Учитывая высокое содержание нефтепродуктов в эмульсионном нефтешламе, было предложено использовать его в качестве компонента котельного топлива. При этом аномально высокая стабильность нефтешлама как эмульсии становится положительным фактором, определяющим стабильность получаемого котельного топлива. В табл. 3 приведены значения допустимого количества эмульсионного нефтешлама различного состава в мазуте М-100 ОАО «Башнефтехим».

Таблица 3

Качество мазута и допустимое количество нефтешлама в мазуте М-100

Показатели	Мазут М-100		Качество эмульсионного нефтешлама	Допустимое количество в мазуте, мас. %
	по ГОСТ 10585-99	ОАО «Башнефтехим»		
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	≤118,0	50–100	20–40	100
Зольность, мас. %	≤0,14	0,04–0,05	1–2	4,6–10,4
Содержание, мас. %:				
– механических примесей	≤1	0–0,05	2–6	16–50
– воды	≤1	0	20–70	1,4–5,0
– серы	≤3,5	1,5–2,0	1,4–2,5	100
Температура вспышки в открытом тигле, °С	≤110	120–160	30–90	1,5–14,2

Как видно из табл. 3, вязкость нефтешлама ниже вязкости мазута, поэтому вовлечение его в мазут в любом количестве можно рассматривать как благоприятный фактор, снижающий вязкость мазута, что в итоге позволяет сократить расход используемых на заводах разбавителей. Однако количество вводимого в мазут нефтешлама ограничивает содержание в шламе воды (1,4% нефтешлама с содержанием воды 70%) и температуру вспышки (1,5% нефтешлама с температурой вспышки 90°С).

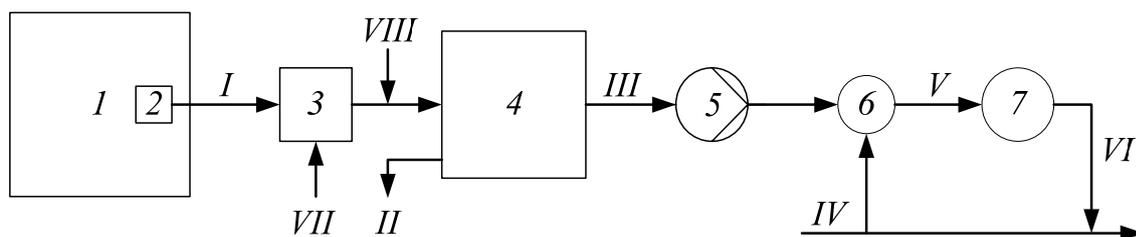


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки вовлечения эмульсионного шлама в топочный мазут:

I – шламонакопитель; *2* – скиммер; *3* – активатор; *4* – разделочная емкость; *5* – дозировочный насос; *6* – смеситель; *7* – дезинтегратор.

Потоки: *I* – нефтешлам; *II* – очищенная вода; *III* – эмульсионный нефтешлам; *IV* – топочный мазут; *V* – смесь эмульсионного нефтешлама и мазута; *VI* – топливная композиция; *VII* – паровоздушная смесь; *VIII* – деэмульгатор (отходы НПЗ)

На рис. 1 приведена принципиальная технологическая схема установки для смешения эмульсионного шлама с топочным мазутом.

В зависимости от режима гомогенизации на данной установке получают топливные смеси, вязкость которых уменьшается с увеличением содержания в них нефтешлама и возрастает с увеличением интенсивности обработки. В диапазоне соотношений шлам : мазут от 1 : 1 до 1 : 4 при скорости соударения ротора со статором дезинтегратора 50 м/с получают смеси с размером капель менее 5 мкм и микропримесей – 4–10 мкм. Отстаивание смеси при 80°C в течение 5 сут заметного влияния на ее дисперсность не оказывает.

Особенностью нефтяных дисперсных систем (НДС) является склонность к изменению степени дисперсности под влиянием внешних факторов, так как образующиеся коллоидно-дисперсные структуры, сформированные нефтяными парафинами, асфальтенами и смолами, проявляют термодинамическую нестабильность при тепловых и динамических воздействиях. Варьируя интенсивность внешних физических воздействий, можно в широком диапазоне управлять свойствами структурированных нефтяных систем, в первую очередь, реологическими свойствами высоковязких и высокопарафинистых нефтей, нефтепродуктов и нефтяных осадков. К числу самых эффективных механических воздействий относится вибрация, ускоряющая различные процессы. Она увеличивает массо- и теплообмен, снижает механическое сопротивление, ускоряет химические реакции, позволяет достигать очень низких значений эффективной (структурной) вязкости.

Разработаны способы утилизации старых мазутов или кубовых остатков, хранящихся на НПЗ, путем вовлечения во вторичный процесс перегонки нефти с использованием технологии виброструйной магнитной активации (ВСМА). Такое сочетание позволяет увеличить выход легких фракций и снизить количество кубового остатка. Кроме того, применение ВСМА позволяет сжигать твердые и малотекучие старые мазуты, нефтешламы и при их смешении с легкой нефтью перекачивать из резервуаров для дальнейшего транспортирования.

Многокомпонентное физическое воздействие ВСМА (акустическое, мощное омагничивание, интенсивное перемешивание с высокими сдвиговыми скоростями) на нефтяные отходы приводит к снижению вязкости нефтешламов в 2–10 раз, происходит увеличение объема отгона светлых фракций, снижение количества остатка после фракционирования и температуры начала отгона. Таким образом, технология ВСМА позволяет перерабатывать нефтешламы в непрерывном процессе ректификации нефти.

Компанией E@E Advanced Technology Inc. (Япония) разработан процесс извлечения из нефтяных шламов нефтяной фазы (масла) для повторного использования (рис. 2). Нефтяной шлам, содержащий ~70% твердого осадка, направляют в резервуар 3 для обработки. Перед подачей в резервуар он подвергается удару струи перегретого пара, движущейся со сверхзвуковой скоростью при температуре $>500^{\circ}\text{C}$ и давлении $>0,4$ МПа. Под действием кинетической и тепловой энергии нефтяной шлам распыляется с мгновенным испарением воды и масла и образованием мелких сухих частиц. В циклоне 4 твердые частицы отделяются от паровой смеси масла и воды, которая затем охлаждается с $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ до 40°C в скруббере 5. Затем масло отделяют от воды, при этом 70% масла извлекают в виде тяжелого масла, остальные 30% сжигают в котле. Воду можно или сбросить, или использовать в качестве котловой воды; сухие частицы, содержащие $<3\%$ масла, можно отправить на свалку.

Физическую и физико-химическую обработку с последующим отделением воды и твердых остатков целесообразно применять для переработки и обезвреживания нефтешламов с низким содержанием механических примесей.

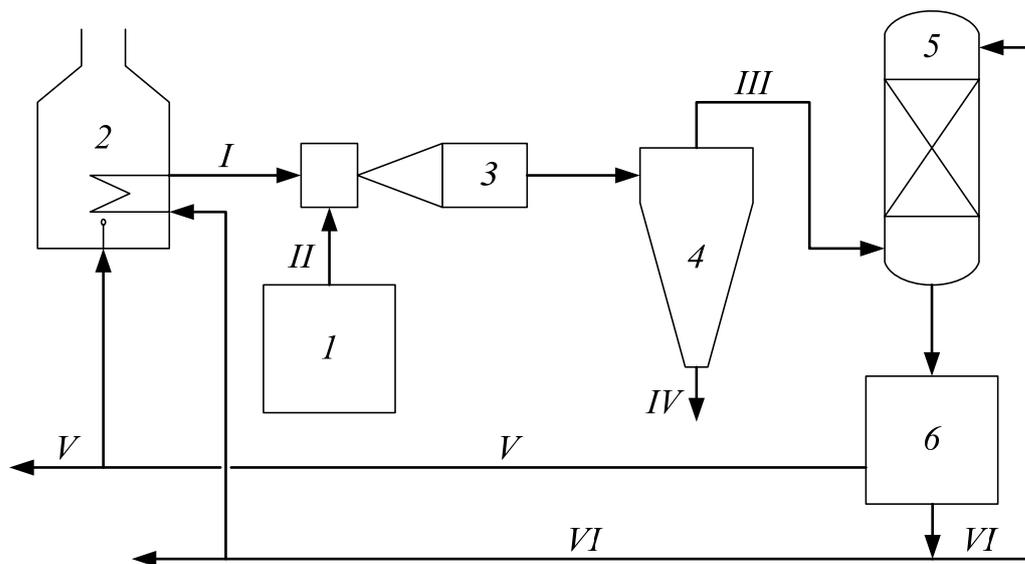


Рис. 2. Технологическая схема процесса извлечения масла из нефтяного шлама: 1 – резервуар для хранения; 2 – паровой котел; 3 – резервуар для обработки; 4 – циклон; 5 – скруббер; 6 – установка разделения масло/вода. Поток: I – перегретый водяной пар; II – нефтяной шлам или битуминозные пески; III – паровая смесь вода/нефтяная фаза (масло); IV – сухой материал (порошок); V – извлеченное масло; VI – водяной конденсат

Биологические методы обезвреживания нефтешламов основаны на микробиологическом разложении нефтепродуктов в почве непосредственно в местах их локализации (биотермическое разложение). Такой способ представляется наиболее экологичным, но область его применения ограничена конкретными условиями: кислотностью, температурой, диапазоном активности биопрепаратов, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями. Биологические методы наиболее перспективны при обработке загрязненной почвы и поверхности воды, а также для обезвреживания нефтешламов, образующихся при очистке емкостей и резервуаров от нефтепродуктов.

Выбор метода утилизации нефтешлама зависит от состава сырья, природы нефтешлама, экологических норм, отношения содержания органических и неорганических компонентов, профиля предприятия, его технических возможностей.

Химический состав нефтешламов сложен. В них присутствуют и нефть, и вода, и нефтяные эмульсии, и асфальтены, гудроны и ионы металлов, и различные механические примеси, а иногда даже радиоактивные элементы. Кроме того, нефтяные шламы имеют три ярко выраженные фракции: водную, нефтяную и твердую.

Нефтешламы существенно различаются по своему составу и свойствам в зависимости от качества и состава исходной сырой нефти.

Наиболее трудными являются переработка, обезвреживание и утилизация донных отложений амбаров, которые содержат от 32 до 58% механических примесей, от 10 до 44% нефтепродуктов и от 20 до 40% – воды. Вторичные шламы аналогичных вида и состава образуются также после первичных процессов переработки верхних нефтяных слоев нефтешламовых амбаров. Остаточное содержание нефтепродуктов в них достигает 25%. Эти отходы в дальнейшем не утилизируются и не обезвреживаются, а чаще направляются обратно в амбары.

Согласно классификации, выделяют следующие марки нефтешламов: А – донные осадки емкостей; Б – отработанный буровой раствор; В – нефтешламы, образующиеся при ремонте и прорывах нефтепроводов; Г – нефтешламы нефтеперерабатывающих заводов; Д – нефтешламы, образующиеся при мойке труб на трубных базах. Физико-химические свойства различных марок нефтешламов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-химические характеристики нефтешламов различных НПЗ

Образцы нефтешламов НПЗ	$T_{заст}$, °С	Вода, мас. %	Механические примеси, мас. %	Асфальто-смолистые компоненты, мас. %	Парафиновые углеводороды, мас. %
Саратовского	53,2	0,5	30,1	3,0	30,7
Пермского	45,5	0,3	26,1	4,5	36,1
Александровского	15,3	0,5	0,6	Отсутствуют	21,7

Компаундирование всех марок нефтешламов в шламонакопителях и амбарах в различной пропорции приводит к тому, что свойства нефтешламов варьируют в еще большей степени, причем со временем происходит дальнейшее изменение свойств нефтешламов за счет протекания различных физико-химических процессов. При длительном хранении содержимое шламонакопителей разделяется на три слоя: верхний, состоящий из нефтяной эмульсии с содержанием нефти до 98%; средний, состоящий из минерализованной воды с эмульгированной нефтью; нижний – донный осадок с содержанием нефти до 50% и большим количеством механических примесей.

Существующие технологии утилизации и переработки нефтешламов – биологические, химические, акустические, термические, чисто огневые – характеризуются низкой производительностью и высокими материальными, энергетическими и финансовыми затратами на их реализацию.

Кроме того, они не позволяют осуществить полную и интенсивную переработку и утилизацию нефтешламов, тем более с предельной экологической безопасностью для окружающей среды.

Отстаивание, фильтрование, сжигание по-прежнему используются при переработке нефтешламов, но указанные методы постепенно вытесняются более современными и эффективными *способами*:

- центробежная дистилляция, основанная на применении трехфазной декантерной центрифуги;

- разделение застарелых водонефтяных эмульсий с помощью высокоскоростного центробежного тарельчатого сепаратора FOX-15;

- электроогневая технология сжигания, основанная на каталитическом воздействии электрического поля на процесс горения любых веществ и газов и обеспечивающая снижение содержания всех токсичных компонентов в отходящих газах на 70–80%, практически полное удаление дымности (сажи);

- процесс SEPS за счет действия гидроциклонного эффекта и гравитационной силы, обусловленной разницей в плотностях компонентов, коалесценции, температуры и вакуума обеспечивает разделение углеводородного шлама на три фазы: нефтяную (перерабатывается как нефть), водную (ее можно закачивать в скважины) и твердую (используется как строительный балласт на месте);

- гомогенизация нефтяных отходов за счет нагрева и смешения с жидким теплоносителем (например, технический толуол) с последующим центрифугированием и выделением твердого осадка, далее сепарированием продуктов смешения, нагретых до 180–200°C, на воду, легкие нефтепродукты и тяжелый остаток. Способ позволяет выделить более 50% углеводородных фракций и получить нефтяной пек для огнеупорных изделий при переработке нефтепродуктовой части;

- нагрев нефтяных отходов до вязкотекучего состояния (до 190–200°C) за счет смешения их с теплоносителем – тяжелым остатком с температурой начала кипения выше 300°C (рис. 3).

Затем нагрев этих продуктов в трубчатой части печи до 320–380°C с последующей сепарацией на воду, легкие нефтепродукты и тяжелый остаток (теплоноситель);

– химические методы, основанные на использовании негашеной извести с добавкой модификатора. При смешении последних с нефтеотходом образуется за счет адсорбции отхода гидроксидом сухой, стойкий при хранении порошок, состоящий из мельчайших частиц обезвреженных нефтемаслоотходов, заключенных в известковые оболочки – капсулы, которые равномерно распределены в массе продукта. Минеральный порошок может применяться в качестве добавки в производстве асфальтобетонных смесей для автодорог;

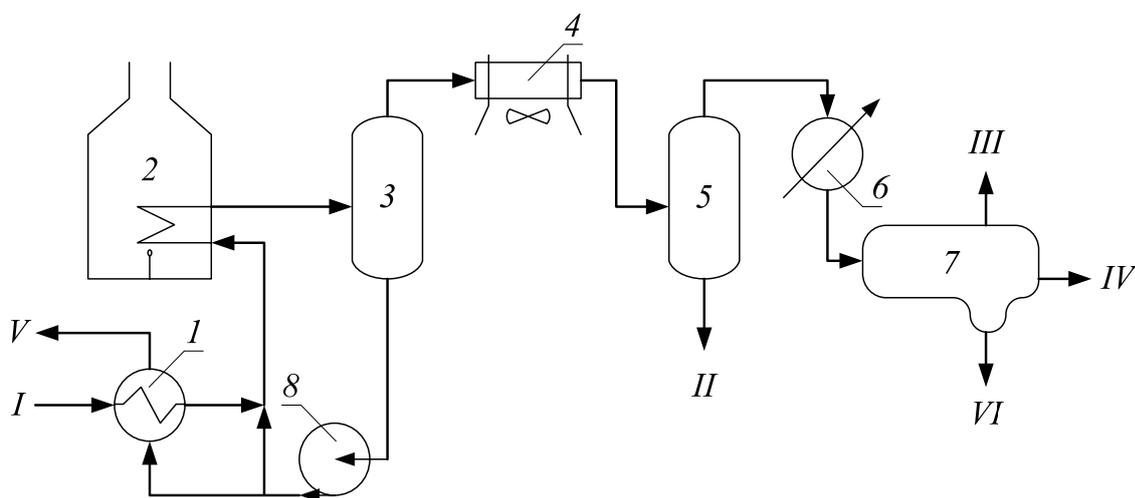


Рис. 3. Установка получения легких нефтепродуктов из нефтеотходов:
1 – теплообменник; 2 – трубчатая печь; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор;
5 – газосепаратор; 6 – холодильник; 7 – отстойник; 8 – насос.

Потоки: I – нефтеотход; II – нефтепродукты; III – газ;

IV – легкие нефтепродукты; V – тяжелый остаток; VI – конденсат

– переработка нефтешламов в замкнутом обратном цикле с использованием растворителя позволяет выделить нефтепродукты в жидком виде и, соответственно, использовать их как вторичные энергоресурсы, а очищенный от нефтепродуктов грунт поступает в отвал;

– комплексные методы, состоящие из взаимосвязанных технологических систем;

– использование жидковязких нефтешламов с высоким содержанием органики в смесях с торфом, угольной пылью, опилками

или другими дешевыми горючими веществами и отходами в качестве брикетированного котельного топлива. Добавка нефтешламов обычно не превышает 30–40 мас. %. В качестве связующего при изготовлении брикетов можно использовать любое органическое полимерное связующее.

Анализ составов нефтешламов, отобранных на отечественных предприятиях ПО «Нефтебурсервис», НГДУ «Речицанефть», показал, что они могут содержать до 40 мас. % механических примесей, от 12 до 80 мас. % парафиновых углеводородов с температурой плавления 65–87°C, до 12 мас. % смолистых соединений и 42 мас. % асфальтенов, а также до 19 мас. % воды.

Значительное содержание в отходах нефтедобычи высокомолекулярных твердых парафинов, которые можно использовать в качестве компонентов смазок, защитных восков и т. д., обуславливает необходимость изыскания эффективных способов применения нефтяных шламов в качестве вторичных сырьевых ресурсов.

В настоящее время шламы в основном используют для получения органоминерального гидроизоляционного материала в производстве мастик и консервационных смазок, в технологии брикетирования угля. Однако если из них выделить парафиновую массу, можно расширить сферу применения шламов, например, за счет производства парафиновосковых составов.

Схема выделения парафиновой массы из асфальтосмолисто-парафиновых отложений (АСПО), отобранных на нефтепроводе «Дружба», представлена на рис. 4. АСПО, поступающие на разделение, предварительно обезвоживаются. В качестве растворителя на первой стадии разделения используется чистый N-метилпирролидон или N-метилпирролидон, содержащий 5 мас. % соэкстрагента, например изопропилового спирта или ε-капролактама. Введение соэкстрагента в базовый растворитель позволяет увеличить выход парафиновой массы более чем на 2 мас. % и улучшить ее качественные характеристики, например повысить температуру плавления.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что при надлежащей переработке нефтесодержащих отходов их количество может быть сведено к минимуму, а регенерированные нефтяные продукты использованы с получением прибыли.



Рис. 4. Схема разделения асфальтосмолистопарафиновых отложений

Следует однако отметить, что в применяемых и разрабатываемых новых достаточно сложных технологических процессах утилизации отходов в свою очередь образуются вторичные отходы.

2.2. Сернокислотные отходы

Сернокислотные отходы представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы, состоящие в основном из серной кислоты, органических веществ и воды. В зависимости от условий образования сернокислотных отходов содержание этих компонентов может изменяться в широких пределах (мас. %): H_2SO_4 (моногидрат) – 3–91; органических веществ – 1–93; воды – 0–80.

Органическая часть сернокислотных отходов состоит из эфиров, спиртов, альдегидов, кетонов, сульфо- и карбоновых кислот, сульфонов и других сернистых соединений, а также продуктов вторичных процессов – смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов. В ее состав входят также железо, медь, свинец, никель и др. (результат коррозии) и металлоорганические соединения.

В зависимости от содержания H_2SO_4 и органических веществ предложена классификация сернокислотных отходов на отработанную серную кислоту (высокое содержание моногидрата, небольшое содержание органических веществ) и кислые гудроны (относительно невысокое содержание моногидрата, высокое содержание органических веществ).

2.2.1. Кислые гудроны. К кислым гудронам (КГ) относятся отходы процессов очистки и сульфирования различных нефтепродуктов и индивидуальных углеводородов серным ангидридом, олеумом и серной кислотой (например, отходы сернокислотной очистки масел, парафинов, керосиногазойлевых фракций от ароматических углеводородов и при получении сульфонатных присадок на стадии сульфирования). Они представляют собой высоковязкие смолообразные массы разной степени подвижности и содержат в своем составе большое количество органических соединений (табл. 5).

По содержанию моногидрата и органической массы КГ подразделяются на два вида: с высоким содержанием кислоты (более 50% моногидрата) и с высоким содержанием органических веществ (более 50%).

Например, химический групповой состав органической части кислых гудронов, образующихся при очистке автолового дистиллята, следующий (мас. %): смолисто-асфальтеновых – 1,8–4,4; смолисто-масляных – 60,2–69,6; карбоновых кислот – 2,2–3,2; сульфокислот – 26,2–33,3.

Таблица 5

Состав кислых гудронов различных процессов

Процессы, в которых образуется отход	Содержание, мас. %, на кислый гудрон		
	H ₂ SO ₄	органической массы	воды
Очистка смазочных масел (маслянистых дистиллятов) серной кислотой	32–49	49–60	2–8
Производство сульфонатных присадок	18	Масла связанные Масла свободные	37 2,4
Сульфирование керосиногазойлевых фракций	4–20	86–97	Следы
Очистка парафинов серной кислотой	78–85	8–16	–

Кислый гудрон, образующийся при сульфировании масел западно-сибирских и восточно-сибирских нефтей, выкипающих в пределах 350–500°C, состоит более чем на 50% из поверхностно-активных веществ, 8–16% серной кислоты, 14–17% нейтрального масла, продуктов уплотнения и осмоления. Молекулярная масса этих веществ составляет в среднем 590, что значительно выше молекулярной массы маслорастворимых (моносulfированных) продуктов. Полагают, что в кислом гудроне находятся полисульфо-кислоты, в основном трисульфокислоты.

В кислых гудронах от очистки масел содержится значительное количество углерода, что, видимо, и должно быть решающим фактором при выборе способа их утилизации. Кроме того, анализ элементного состава кислых гудронов свидетельствует о том, что содержание серы в них достигает 31 мас. %, поэтому необходимо регенерировать такие отходы с целью более рационального использования серосодержащего сырья.

Существенным свойством сернокислотных отходов является изменение их физико-химических свойств при хранении и влияние различных параметров (температура, добавки и т. д.) на изменение этих свойств. При хранении кислых гудронов их химический состав и свойства значительно изменяются вследствие высокой реакционной способности. В частности, при контакте с воздухом значительно ухудшается растворимость КГ в нефтепродуктах, изменяются их реологические свойства, увеличивается содержание воды за счет поглощения серной кислотой влаги воздуха. При длительном хранении кислых гудронов от производства парафинов

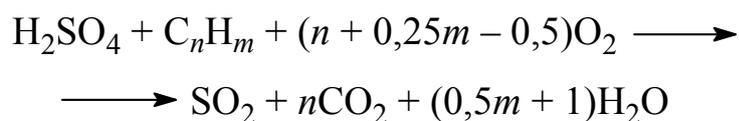
наблюдается уплотнение их органической массы под действием света и кислорода воздуха. При содержании серной кислоты менее 50 мас. % значительно возрастает вязкость КГ, затрудняется его подача на переработку по трубопроводам.

Кислые гудроны можно использовать для получения битума, сернистого ангидрида, перерабатываемого на серную кислоту (на установке «Парекс»); ингибиторов коррозии; как сырье для получения кокса, олифы; в качестве топлива (как компонент мазута).

Из известных в настоящее время способов утилизации наиболее эффективным и приемлемым для переработки сернокислотных отходов с широким диапазоном свойств является метод термического расщепления.

Основу всех процессов разложения кислых гудронов составляет термообработка в присутствии восстановителя и последующая переработка образовавшегося сернистого ангидрида. Восстановителями служат органические вещества, присутствующие в сернокислотных отходах, но для улучшения процесса к ним добавляют газообразное топливо, кокс, высококипящие нефтяные фракции.

В основе процесса термического разложения лежат следующие реакции: дегидратация кислоты, восстановление серного ангидрида в сернистый и окисление углеводородов органической части примесей. Последние три реакции можно записать суммарным уравнением:



Сера, входящая в состав серной кислоты и органической массы, распределяется между продуктами низкотемпературного разложения. Основная часть ее превращается в SO_2 , поэтому газообразные продукты имеют высокую концентрацию сернистого ангидрида и используются для получения серной кислоты, олеума или элементарной серы. Кроме того, протекают реакции сульфирования, разложения сульфосоединений, окисления и уплотнения, в результате которых исходная реакционная смесь превращается в нейтральный органический остаток, воду и газ. При этом часть серы концентрируется в органическом остатке в виде нейтральных сераорганических соединений.

Термическое разложение серноокислотных продуктов сопровождается нежелательными процессами:

1) образуется значительное количество воды, растворяющей оксиды серы;

2) получают углеводороды низкой молекулярной массы, загрязняющие сернистый ангидрид;

3) увеличиваются капитальные вложения на очистные сооружения и эксплуатационные расходы на установку в целом;

4) при быстром нагреве исходного сырья происходит интенсивное выделение газа, в результате чего образуется пена и повышается вязкость смеси. Эти явления мешают выделению SO_2 , CO_2 и паров воды и тем самым затрудняют ведение процесса.

Известен ряд вариантов технологического оформления процесса низкотемпературного расщепления, которые можно разделить на две группы: с применением жидкого и твердого носителя. В свою очередь, процессы с твердым теплоносителем также различаются по технологическому оформлению.

Переработка серноокислотных отходов с получением кокса. В процессе, разработанном фирмой «Хемико», кислый гудрон, нагретый до $250\text{--}350^\circ\text{C}$, подают в горизонтально вращающиеся печи длиной до 24,5 м, в которые поступает разогретый до $600\text{--}650^\circ\text{C}$ кокс. Конечными продуктами являются высокосернистый кокс и сернистый газ. Газообразные продукты разложения в основном содержат SO_2 , воду и углеводороды. Их промывают и охлаждают для удаления кокса, тяжелых углеводородов и части воды, после чего газообразные продукты смешивают с воздухом и подают на контактную установку для производства серной кислоты. Для обеспечения теплового баланса процесса без подвода тепла извне содержание углеводородов в гудроне должно составлять 15–20%.

Отличительной чертой процесса «Майпи» является разложение кислого гудрона при температуре 230°C на циркулирующем коксовом теплоносителе (кратность циркуляции 7–9) с образованием кокса и газов разложения. Температура циркулирующего кокса $340\text{--}350^\circ\text{C}$ поддерживается за счет нагрева его в реторте дымовыми газами, а также газами сжигания летучих веществ и части кокса. Реторта представляет собой трубчатый теплообменник, по трубам которого движется кокс, а в межтрубное пространство подают дымовые газы. Равномерное распределение кокса по трубам обеспечивается дозатором и механическим разравнивателем,

расположенным над верхней трубной решеткой. Балансовое количество кокса выводится шнеками в приемник готового продукта. Газы расщепления поступают в печь для дожига органических примесей при температуре 1000–1050°C. Содержание сернистого ангидрида в отходящем газе составляет 2,5 мас. %. Дымовые газы, пройдя котел-утилизатор и холодильники, направляются на производство серной кислоты. Следует отметить низкую концентрацию сернистого ангидрида в дымовом газе, что является одним из недостатков процесса.

В общем процессы, в которых в качестве теплоносителя применяют кокс, характеризуются:

- сложным конструктивным и технологическим оформлением транспорта и нагрева теплоносителя;
- наличием значительной эрозии и коррозии оборудования;
- жесткими требованиями к содержанию органических веществ в кислых гудронах.

Качество кислого гудрона, с одной стороны, ограничивается вязкостными характеристиками, с другой стороны, высокое содержание органических веществ приводит к недопустимому снижению концентрации SO₂ в дымовом газе. Готовый кокс содержит высокое количество серы (8–12%) и летучих веществ (17–22%).

Более простое технологическое оформление процесса низкотемпературного расщепления кислых гудронов с получением кокса предложено осуществлять с применением жидких теплоносителей. Основное влияние на качество кокса и его выход оказывают температура реакции, продолжительность нагрева, соотношение теплоносителя и кислого гудрона, а также качество последнего. Исследована возможность проведения процесса разложения сернокислотных отходов и коксования получаемого органического остатка с использованием в качестве теплоносителя керосиногазойлевой фракции.

Сущность процесса заключается в следующем: сернокислотный отход смешивается в соотношении от 1 : 4 до 1 : 10 (в зависимости от качества отхода) с керосиногазойлевой фракцией, предварительно нагретой в печи до температуры 400–530°C, и подвергается низкотемпературному разложению при 180–250°C. После отделения воды и органических соединений SO₂ содержащий газ направляется на дальнейшую переработку. Жидкий органический остаток в коксовой камере при температуре 400°C в течение 1 ч подвергается коксованию за счет тепла, подводимого

рециркулирующей через печь керосиногазойлевой фракцией. Выход кокса достигает 30%.

Более целесообразным способом переработки кислых гудронов с получением кокса является процесс коксования предварительно нейтрализованного сернокислотного отхода. Этот способ позволяет более полно использовать сульфосоединения, входящие в состав кислых гудронов. Качество получаемого кокса и направления его использования зависят от нейтрализующего вещества и содержания серной кислоты в кислом гудроне. Высокая сернистость и реакционная способность кокса из нейтрализованного кислого гудрона позволяют рекомендовать его для производства сульфида натрия.

Для получения высокосернистого кокса, применяемого в производстве сероуглерода или в качестве адсорбента вместо древесного угля, целесообразно нейтрализовывать кислые гудроны аммиаксодержащими продуктами.

Высокосернистый нефтяной кокс, используемый в металлургической промышленности при производстве никелевых, медных, кобальтовых, свинцово-цинковых руд и концентратов, можно получить, применяя для нейтрализации кислых гудронов соединения кальция.

Переработка сернокислотных отходов в битум. Исследования процесса расщепления сернокислотных отходов в органической среде позволили разработать процесс получения битума и сернистого ангидрида. При контактировании с нагретым прямогонным гудроном серная кислота полностью расщепляется в течение 5–10 мин, а органическая часть смеси окисляется в битум. При температуре реакционной смеси 200–300°С глубина превращения серной кислоты остается постоянной. С повышением температуры смеси битумная пена расслаивается через 15–20 с.

Качество продуктов, технологический режим, конструктивное оформление процесса в большой степени зависят от соотношения органической массы смеси кислого и прямогонного гудронов к количеству серной кислоты. Повышение этого соотношения:

- 1) увеличивает глубину превращения серной кислоты;
- 2) уменьшает содержание серы в жидком продукте;
- 3) способствует снижению выхода сернистого газа, низкокипящих фракций и углеводородных газов при одновременном увеличении выхода нейтральной органической массы – котельного топлива, полубитума или битума.

Предложена технология переработки сернокислотных отходов, которая исключает стадию растворения асфальтенов в битуме и совмещает процесс получения товарного битума с действующим производством. Принципиальная технологическая схема получения битума и сернистого газа приведена на рис. 5.

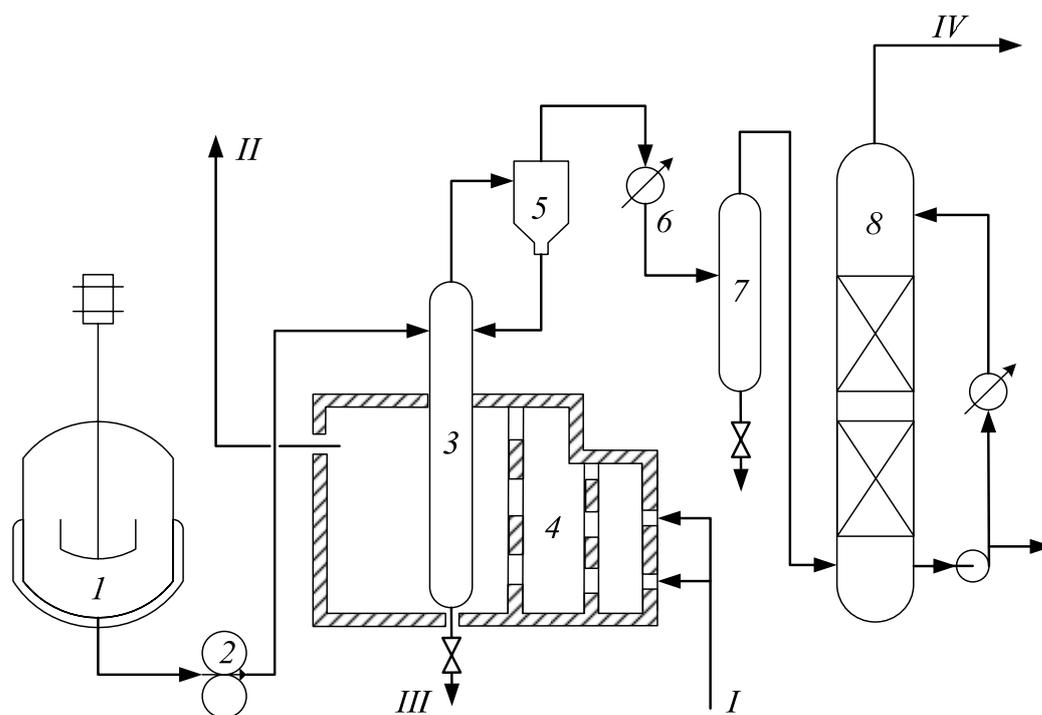


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема установки получения битумов из сернокислотных отходов:

I – смеситель; *2* – шестеренчатый насос; *3* – куб; *4* – топка; *5* – отбойник;
6 – конденсатор-холодильник; *7* – сепаратор; *8* – абсорбер.

Потоки: *I* – топливный газ; *II* – дымовые газы; *III* – битум; *IV* – отходящие газы

Процесс переработки сернокислотных отходов осуществляется путем их непрерывного смешения с прямогонным гудроном в условиях, обеспечивающих отношение органической массы к серной кислоте в смеси в пределах 20–40, при температуре прямогонного гудрона 200–250°C и продолжительности контактирования 3–5 мин. Контактное взаимодействие сернокислотного отхода с прямогонным гудроном проводится в трубном реакторе-смесителе, после которого реакционная смесь с температурой 195–245°C поступает в пустотельный аппарат-испаритель, где происходит разрушение газобитумной пены и разделение жидкой и газообразной фаз. Из испарителя битум откачивается на действующую битумную установку. Отделение реакционной воды от сернистого ангидрида осуществляется

в сепараторах. Для дальнейшей переработки сернистый газ осушается и очищается от углеводородных газов.

Рассмотренный выше метод позволяет перерабатывать сернокислотные отходы с высоким содержанием органических соединений, но при этом в процесс переработки вовлекается в 15–40 раз большее количество прямогонных фракций, что приводит к дополнительным затратам энергии на нагрев углеводородного восстановителя и ухудшает технико-экономические показатели процесса.

В этой связи представляет интерес способ переработки кислых гудронов окислением воздухом в течение 4–5 ч при температуре 160–190°C. Кислый гудрон перед окислением нейтрализуют водным раствором щелочи с последующей отгонкой воды при температуре 100–130°C. Полученный битум по основным показателям близок к строительным и дорожным битумам. Выход битума достигает 72%.

2.2.2. Отработанная серная кислота. Отработанная серная кислота (ОСК) образуется в основном от процессов сернокислотного алкилирования изобутана олефинами; получения этанола сернокислотной гидратацией; получения дитолилметана, метилэтилкетона (МЭК) и др. ОСК характеризуется подвижностью, небольшим содержанием органических веществ (от 0,1 до 10 мас. %) и колеблющимся в широких пределах (от 3 до 90 мас. %) содержанием моногидрата. Поскольку в зависимости от концентрации моногидрата выбирается направление повторного использования ОСК или метод их утилизации, предлагается подразделять их на два вида: малоконцентрированные (содержание моногидрата до 60 мас. %) и высококонцентрированные (содержание моногидрата выше 60 мас. %). К сернокислотным стокам можно отнести отработанные кислоты с содержанием моногидрата менее 3 мас. %.

Данные по составу, нормам образования (кг/т) и уровню использования (мас. %) отработанной серной кислоты от различных процессов нефтепереработки и нефтехимии представлены в табл. 6.

В зависимости от состава отработанной серной кислоты существуют различные направления ее использования:

- от производства этилового спирта (на получение изопропилового спирта, изобутилена; повторное использование при получении этилового спирта; производство минеральных удобрений);
- от производства алкилата и дитолилметана (на подкисление засоленных и известковых почв; обработку нефтяных скважин для

повышения их активности и увеличения дебита нефти; термическую регенерацию с последующим получением свежей 94–98%-ной серной кислоты; извлечение меди из забалансовых руд в меднодобывающей промышленности);

– от производства метилэтилкетона (на повторное использование в процессе).

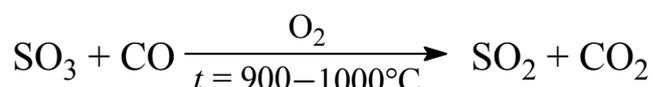
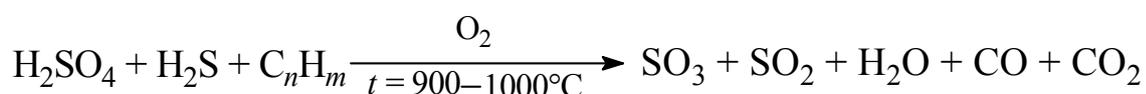
Таблица 6

Состав, нормы образования и уровень использования серной кислоты различных процессов нефтепереработки и нефтехимии

Процессы, в которых образуется отход	Содержание на отработанную кислоту, мас. %			Норма образования, кг/т	Уровень использования, %
	H ₂ SO ₄	органических примесей	воды		
Сернокислотное алкилирование изобутана	76,5–90,6	1,1–12,6	6,1–9,3	115	100
Производство этанола	45–60	0,7–2,4	37,5–54,3	~1700	100
Производство дитоллилметана	72–73	2,0	25–26	1710	100
Производство метилэтилкетона	18–34	0,1–0,3	65,7–81,9	150	100

Технологические процессы и установки по утилизации отработанной серной кислоты от производства алкилбензина и дитоллилметана. Для переработки отработанной серной кислоты методом термического расщепления специальной подготовки сырья не требуется.

На установку расщепления (рис. 6) поступает отработанная серная кислота с содержанием 83–85% H₂SO₄, до 8–10% органических примесей и 3–5% влаги. Совместно с некоторым количеством сероводорода она с помощью специальной форсунки последовательно подается в два аппарата – печь сжигания 1 и дожигания 2, где при температуре 950–1000°C происходит следующий процесс:



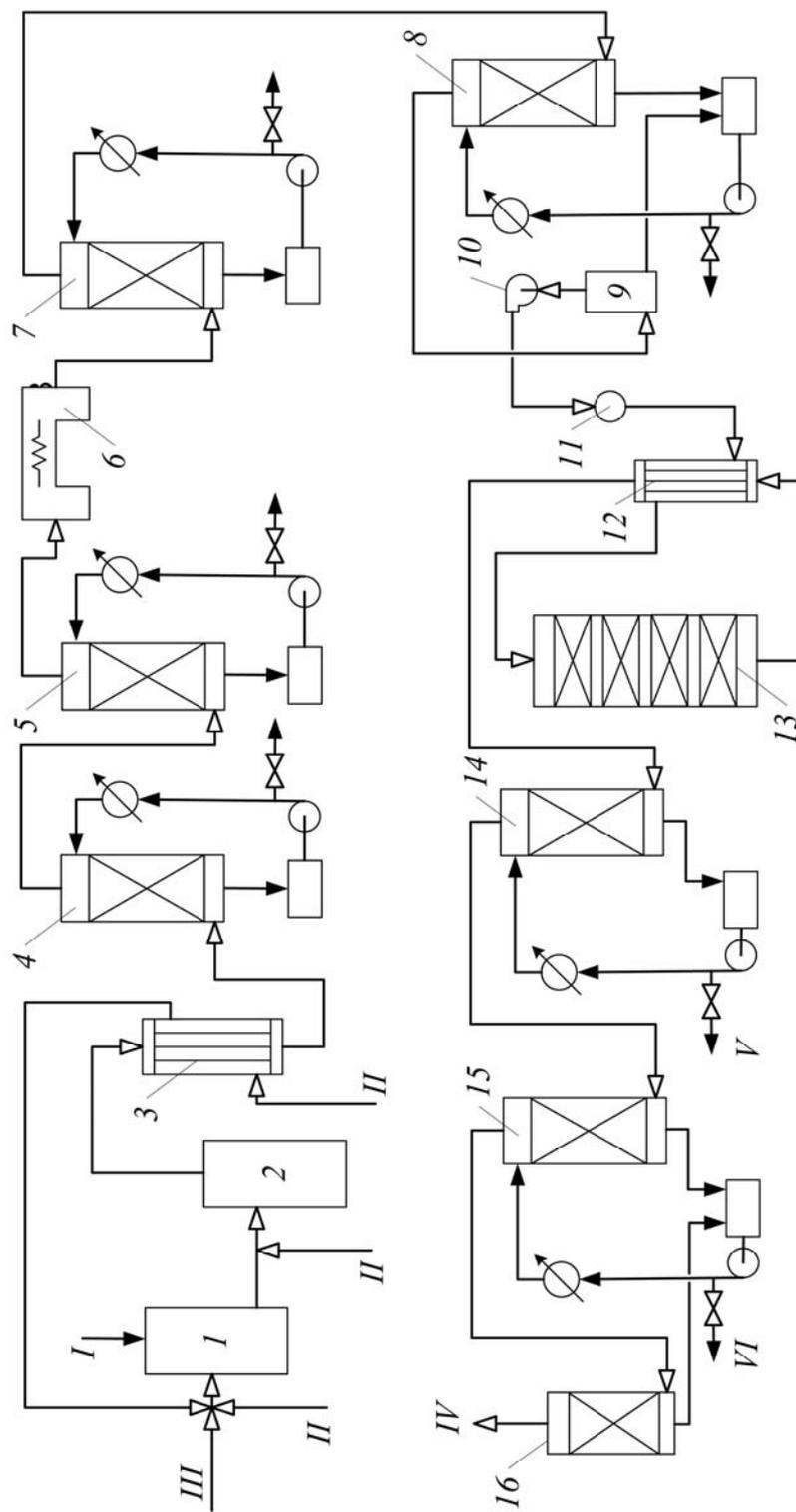


Рис. 6. Установка расщепления отработанной серной кислоты.

1 – печь сжигания H_2S и расщепления отработанной H_2SO_4 ; 2 – печь дожига H_2S и отработанной H_2SO_4 ; 3 – теплообменник печного отделения; 4 – первая промывная баня; 5 – вторая промывная баня; 6 – электрофильтр; 7 – первая сушильная баня; 8 – вторая сушильная баня; 9 – брызгоотделитель; 10 – турбогазодувка; 11 – брызгомаслоотделитель; 12 – внешний теплообменник; 13 – контактный аппарат; 14 – олеумный абсорбер; 15 – моногидратный абсорбер; 16 – сухой абсорбер.

Потоки: I – отработанная серная кислота; II – кислород; III – сероводород; IV – отходящие газы; V – олеум; VI – серная кислота

Печной газ направляется в сушильно-промывное отделение 4–8, где охлаждается, промывается от механических примесей в промывных башнях, очищается от туманообразной кислоты в электрофильтрах, сушится последовательно в двух сушильных башнях купоросным маслом (крепкой серной кислотой).

После отделения кислоты в брызгоотделителе 9 газ поступает в турбогазодувку 10, после нее, освободившись от попавших капель масла и остатков капель серной кислоты в маслоотделителе 11, подается во внешний теплообменник 12 контактного аппарата 13.

Нагревшийся за счет выходящего из контактного аппарата серного ангидрида сернистый газ проходит внутренние теплообменники контактного аппарата и с температурой 430–440°C поступает на 1, 2, 3-й (4-й) слои контактной массы, где идет окисление SO_2 в SO_3 .

Серный ангидрид из контактного отделения поступает последовательно в орошаемые кислотой олеумный 14 и моногидратный 15 абсорберы для поглощения, остатки газа с незначительным содержанием SO_2 и SO_3 , пройдя сухой абсорбер 16, выбрасываются в атмосферу. В печах расщепления отработанная серная кислота сжигается вместе с небольшим количеством сероводорода для поддержания необходимой температуры в камере сжигания.

Удельный расход отработанной серной кислоты на 1 т свежей составляет 650–700 кг, остальное – сероводород.

Отработанную серную кислоту используют для получения серной кислоты 94–98%-ной концентрации, фосфата аммония, простого суперфосфата. Полученные продукты соответствуют ГОСТам.

Проводятся работы по возвращению очищенной серной кислоты в процесс алкилирования. Метод основан на упаривании отработанной кислоты в аппаратах Паулинга в присутствии азотной кислоты с выделением органических примесей путем их окисления.

Исследования ведут также в направлении регенерации отработанной серной кислоты путем экстрагирования содержащихся в ней органических соединений различными органическими растворителями.

2.3. Отработанные нефтяные масла

2.3.1. Характеристика и методы регенерации отработанных масел. Основную часть нефтеотходов, образующихся на промышленных и транспортных предприятиях, составляют минеральные масла. Масла применяются в узлах трения различных машин и механизмов для снижения коэффициента трения и износа поверхностей трущихся деталей. Смазочные масла образуют на их поверхности пленку толщиной в десятые доли микрометра, которая позволяет уменьшить износ деталей в сотни раз. На рис. 7 приведены источники образования и направления утилизации отработанных масел.

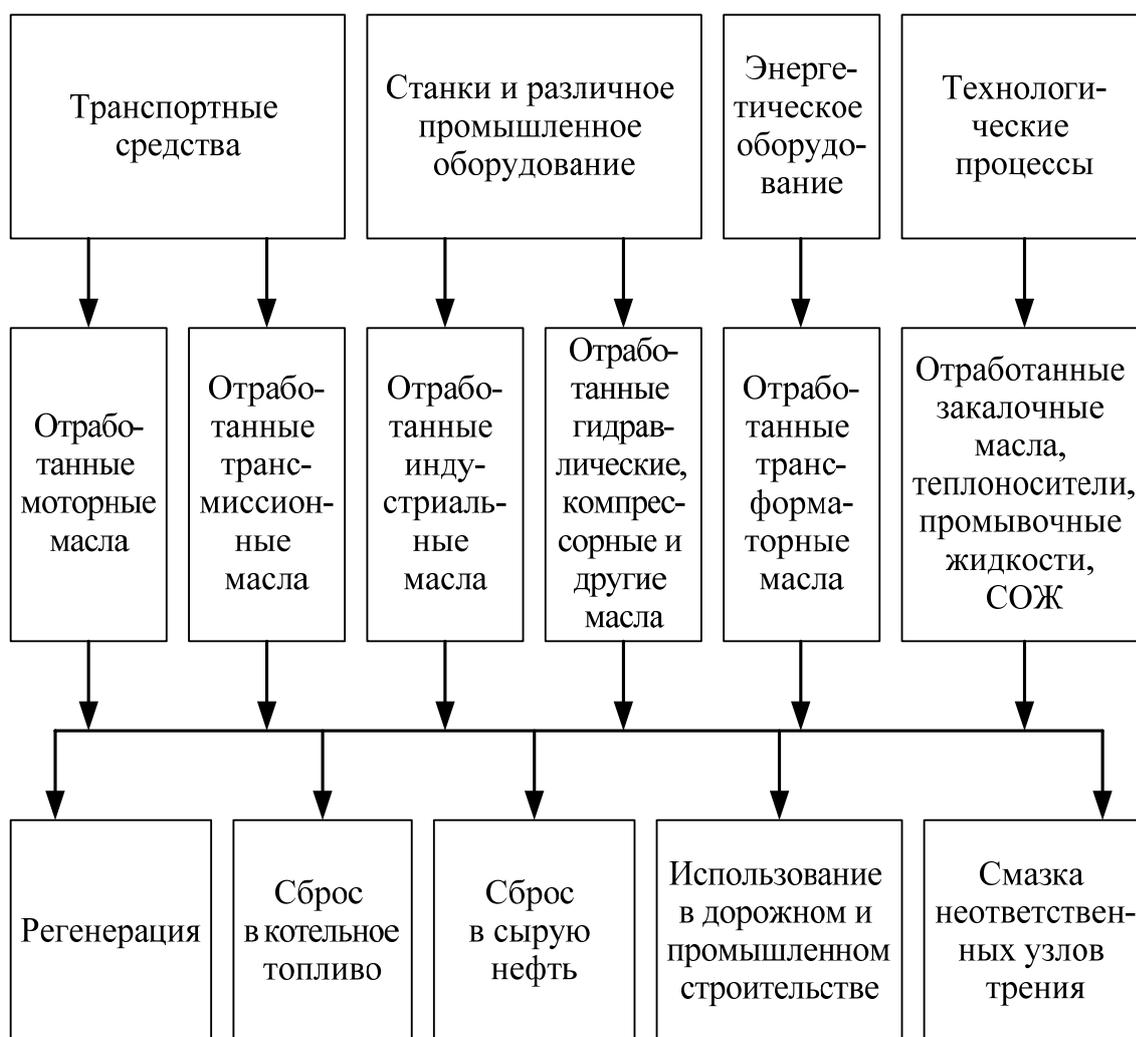


Рис. 7. Источники образования и направления утилизации отработанных масел

Общая масса минеральных масел, поступающих в отходы в течение года во всем мире, оценивается более чем в 40 млн. т. Из них только половина собирается, а перерабатывается, как правило, не более 5–10% от количества образующихся отходов (табл. 7). Наиболее прогрессивные страны подвергают переработке до 30% отработанных масел, обеспечивая при этом полноту их сбора, а также качество товарной продукции. Как правило, это страны, не имеющие своих источников нефтепродуктов и закупающие их за рубежом.

Таблица 7

**Образование и потребление отработанных масел
в некоторых странах, тыс. т/год**

Страна	Потребление масел	Сбор отработанных масел	Переработка отработанных масел
Страны СНГ	7 800	1 700	260
США	10 000	4 000	~400
Германия	1 460	730	400
Великобритания	800	200	150
Франция	850	250	200
Италия	630	200	150
Голландия	500	200	15
Чехия и Словакия	350	147	125

Основные показатели, характеризующие поведение масел в эксплуатации, следующие: устойчивость против окисления молекулярным кислородом, вязкость и ее изменение в зависимости от температуры, подвижность при низких температурах (температура застывания), коксуемость, температура вспышки и др.

Для обеспечения надежности длительной работы в масла вводятся различные присадки, улучшающие вязкостные, смазывающие, антинагарные, антиокислительные и другие свойства масел.

После работы в течение определенного времени масла теряют свои свойства, сливаются как отработанные и заменяются свежими.

Качество образующихся отработанных масел зависит от типа применяемого оборудования, условий использования, качества исходного масла и в значительной степени – от культуры сбора.

В процессе работы в машинах и механизмах масла соприкасаются с металлами, воздухом, загрязняются водой и пылью,

разжижаются топливом, подвергаются действию температуры, давления, электрического поля, естественного света и других факторов, под влиянием которых с течением времени происходит изменение свойств масел: повышаются кислотное число, зольность и коксуемость, снижается температура вспышки, увеличивается содержание воды и механических примесей, изменяется вязкость, ухудшаются цвет и эксплуатационные свойства.

В зависимости от степени загрязненности масел их подразделяют на загрязненные и отработанные. Последнее определяет методы и способы приведения масел в кондиционное состояние, которые классифицируются как восстановление, регенерация и переработка.

Восстановление – простейший способ приведения загрязненных масел к товарному виду. Этот метод предполагает применение отстаивания, фильтрования, компаундирования со свежими маслами, имеющими запас качества по восстанавливаемым показателям.

Регенерация – это более трудоемкий процесс удаления загрязнений масел, при котором удаляются сложные загрязнения. При регенерации удаление загрязнений проводят в основном физическими методами, химические и другие используются как вспомогательные.

При восстановлении и регенерации сохраняется базовая основа загрязненного масла и активная сохраняющаяся часть присадок. В этом и состоит преимущество данных способов перед **переработкой** отработанных масел, в процессе которой не сохраняется основа масла и содержащихся в нем дорогостоящих присадок, в результате чего получается масло с новыми заданными качествами.

Масла, содержащие загрязняющие примеси, не способны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям и должны быть заменены свежими. Экологически грязный отработанный нефтепродукт сложно собирать для централизованной регенерации из-за больших транспортных расходов. Однако дефицит на смазочные материалы и их дороговизна обуславливают необходимость создания небольших регенерационных установок, работающих по экологически чистым технологиям непосредственно на местах потребления смазочных материалов. Кроме того, разработка других способов и методов применения отработанных масел позволили обеспечить народное хозяйство необходимыми дополнительными

ресурсами смазочных масел, сократить транспортные расходы и предотвратить загрязнение окружающей среды.

Отработанные моторные масла имеют меньшую вязкость, пониженную температуру вспышки в результате попадания топливных фракций, могут содержать до 2–5 мас. % воды, до 2 мас. % механических примесей (табл. 8).

Таблица 8

Качество отработанных моторных масел

Показатели	Масла			
	свежие		отработанные	
	автолы	дизельные	автолы	дизельные
Вязкость ν 50, сСт	45–60	–	30–50	30–70
Вязкость ν 100, сСт	–	10–14	6–9	6–12
Содержание механических примесей, мас. %	0,015	0,01	0,03–1,00	0,9–2,0
Температура вспышки, °С	180–220	190–220	80–185	150–200
Содержание воды, мас. %	Отсутствует	Следы	До 2	До 5
Зольность, мас. %	0,45	0,80–1,50	0,3–1,3	0,5–1,9
Кислотное число, мг КОН/г	0,2–1,2	0,15–1,30	0,4–1,8	0,80–3,60
Коксуемость, мас. %	1,2–1,6	1,2–1,6	1,6–2,0	1,30–4,00

Для отработанных индустриальных масел характерны повышенная кислотность, наличие механических примесей и воды, темный цвет (табл. 9); для отработанных трансформаторных масел – повышенная кислотность, наличие водорастворимых кислот и ухудшенные диэлектрические свойства (табл. 10). Кроме того, все большее применение свежих масел с присадками приводит к образованию отработанных масел с повышенной зольностью.

Таблица 9

Качество отработанных индустриальных масел

Показатели	Масла	
	свежие	отработанные
Вязкость ν 50, сСт	22–50	20–45
Содержание механических примесей, мас. %	Отсутствуют	0,03–0,90
Зольность, мас. %	0,005	0,01–1,30
Кислотное число, мг КОН/г	0,05	0,1–2,0

Таблица 10

Качество отработанных трансформаторных масел

Показатели	Масла	
	свежие	отработанные
Вязкость ν 50, сСт	23–28	20–30
Кислотное число, мг КОН/г	0,02	0,16
Зольность, мас. %	0,005	0,2
Смолы силикагелевые, мас. %	–	2,2

Для восстановления отработанных масел используются разнообразные технологические операции, основанные на физических, физико-химических и химических процессах, и заключаются они в обработке масла с целью удаления из него продуктов старения и загрязнения. В качестве технологических процессов обычно соблюдается следующая последовательность методов: механический (для удаления из масла свободной воды и твердых загрязнений), теплофизический (выпаривание, вакуумная перегонка), физико-химический (коагуляция, адсорбция). Если указанные методы не обеспечивают требуемого эффекта, то используются химические способы регенерации масел, связанные с применением более сложного оборудования и большими затратами.

Физические методы позволяют очистить масла от твердых частиц загрязнений, микрокапель воды и частично от смолистых и коксообразующих веществ. С помощью выпаривания из масел удаляются легкокипящие примеси. Масла обрабатываются в силовом поле с использованием гравитационных, центробежных и реже электрических, магнитных и вибрационных сил, а также подвергаются фильтрованию, водной промывке, выпариванию и вакуумной дистилляции.

Отстаивание – это самый простой метод, основанный на процессе естественного осаждения механических частиц и воды под действием гравитационных сил. В зависимости от степени загрязнения нефтепродукта и времени, отведенного на очистку, отстаивание применяется или как самостоятельный, или как предварительный метод, предшествующий фильтрации либо центробежной очистке. Основным недостатком данного метода является большая продолжительность процесса оседания частиц до полной очистки и удаления только наиболее крупных частиц размером 50–100 мкм (табл. 11).

Таблица 11

**Зависимость содержания в масле механических примесей
от продолжительности отстаивания при 80°C**

Расстояние от дна, мм	Содержание примесей, мас. %, в зависимости от времени отстаивания				
	1 ч	3 ч	6 ч	12 ч	18 ч
240	0,14	0,09	0,03	0,00	0,00
180	0,15	0,11	0,07	0,00	0,00
120	0,18	0,16	0,11	0,13	0,00
60	0,19	0,23	0,23	0,19	0,00
1	0,21	0,00	0,50	0,73	0,92

Фильтрация – процесс удаления частиц механических примесей и смолистых соединений путем пропускания масла через сетчатые или пористые перегородки фильтров. В качестве фильтрационных материалов применяют металлические и пластмассовые сетки, войлок, ткани, бумагу, композиционные материалы и керамику. Для повышения качества очистки масел можно использовать несколько фильтров грубой очистки, а также вводить в технологический процесс вторую ступень – тонкую очистку масла.

Центробежная очистка, осуществляемая центрифугированием, является наиболее эффективным и высокопроизводительным методом удаления механических примесей и воды. Этот метод основан на разделении различных фракций неоднородных смесей под действием центробежной силы. Применение центрифуг обеспечивает очистку масел от механических примесей до 0,0005% по массе, что соответствует 13-му классу чистоты по ГОСТ 17216-71, и обезвоживание до 0,6% по массе.

Чем длительнее центрифугирование и чем меньше производительность центрифуги, тем чище получается масло.

Широко используются для очистки отработанных масел **физико-химические методы**: коагуляция, адсорбция, ионно-обменная очистка, селективное растворение содержащихся в масле загрязнений.

Коагуляция, т. е. укрупнение частиц загрязнений, находящихся в масле в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, осуществляется с помощью специальных веществ – коагулятов, к которым относятся электролиты неорганического и органического происхождения, поверхностно-активные вещества, не обладающие электролитическими свойствами, коллоидные растворы ПАВ и гидрофильные высокомолекулярные соединения.

Процесс коагуляции зависит от количества вводимого коагулянта, продолжительности его контакта с маслом, температуры, эффективности перемешивания и т. д. Продолжительность коагуляции загрязнений в отработанном масле составляет, как правило, 20–30 мин, после чего можно проводить очистку масла от укрупнившихся загрязнений с помощью отстаивания, центробежной очистки или фильтрования.

В табл. 12 приведены результаты обработки отработанного дизельного масла различными коагулянтами.

Таблица 12

Результаты обработки отработанного масла различными коагулянтами

Сырье и реагенты	Концентрация, %	Расход на сырье, %	Показатели качества масла		
			кислотное число, мг КОН/г	зольность, мас. %	коксуемость, мас. %
Отработанное дизельное масло	–	–	0,26	1,891	3,83
Коагулянты:					
– серная кислота	96–98	0,5	0,14	0,003	0,30
– соляная кислота	38	0,5	0,12	0,035	0,38
– кальцинированная сода	10	0,5	0,08	0,006	0,35
– тринатрийфосфат	10	0,5	0,06	0,009	0,35

Адсорбционная очистка отработанных масел заключается в использовании способности веществ, служащих адсорбентами, удерживать загрязняющие масло продукты на наружной поверхности гранул и на внутренней поверхности пронизывающих гранулы капилляров.

В качестве адсорбентов применяют вещества природного происхождения (отбеливающие глины, бокситы, природные цеолиты) и полученные искусственным путем (силикагель, окись алюминия, алюмосиликатные соединения, синтетические цеолиты).

Адсорбционная очистка может осуществляться контактным методом – масло перемешивается с измельченным адсорбентом, перколяционным методом – очищаемое масло пропускается через адсорбер, методом противотока – масло и адсорбер движутся навстречу друг другу. К недостаткам контактной очистки следует отнести необходимость утилизации большого количества адсорбента, загрязняющего окружающую среду. При перколяционной

очистке в качестве адсорбента чаще всего применяется силикагель, что делает этот метод дорогостоящим. Наиболее перспективной является адсорбционная очистка масла в движущемся слое адсорбента, при ней процесс протекает непрерывно, без остановки для периодической замены, регенерации или отфильтровывания адсорбента, однако применение данного метода связано с использованием довольно сложного оборудования, что сдерживает его распространение.

Ионно-обменная очистка основана на способности ионитов (ионно-обменных смол) задерживать загрязнения, диссоциирующие в растворенном состоянии на ионы. Иониты представляют собой твердые гигроскопические гели, получаемые путем полимеризации и поликонденсации органических веществ и не растворяющиеся в воде и углеводородах. Процесс очистки можно осуществить контактным методом при перемешивании отработанного масла с зернами ионита размером 0,3–2,0 мм или перколяционным методом путем пропускания масла через заполненную ионитом колонну. В результате ионообмена подвижные ионы в пространственной решетке ионита заменяются ионами загрязнений. Восстановление свойств ионитов осуществляется путем их промывки растворителем, сушки и активации 5%-ным раствором едкого натрия. Ионно-обменная очистка позволяет удалять из масла кислотные загрязнения, но не обеспечивает задержки смолистых веществ.

Селективная очистка отработанных масел основана на избирательном растворении отдельных веществ, загрязняющих масло: кислородных, сернистых и азотных соединений, а также при необходимости полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, ухудшающих вязкостно-температурные свойства масел.

В качестве селективных растворителей применяются фурфурол, фенол и его смесь с крезолом, нитробензолом, различными спиртами, ацетоном, метилэтиловым кетоном и другими жидкостями. Селективная очистка может проводиться в аппаратах типа «смеситель – отстойник» в сочетании с испарителем для отгона растворителя (ступенчатая экстракция) или в двух колоннах: экстракционной (для удаления из масла загрязнений) и ректификационной (для отгона растворителя (непрерывная экстракция)). Второй способ экономичнее и получил более широкое применение.

Разновидностью селективной очистки является обработка отработанного масла жидким пропаном, при которой углеводороды масла растворяются в пропане, а асфальтосмолистые вещества, находящиеся в масле в коллоидном состоянии, выпадают в осадок.

Химические методы очистки основаны на взаимодействии веществ, загрязняющих отработанные масла, и вводимых в эти масла реагентов. При этом в результате химических реакций образуются соединения, легко удаляемые из масла. К химическим методам очистки относятся кислотная и щелочная очистки, окисление кислородом, гидрогенизация, а также осушка и очистка от загрязнений с помощью оксидов, карбидов и гидридов металлов.

Сернокислотная очистка – это самый старый и до сих пор применяемый в ряде предприятий нефтяной промышленности метод удаления из масляных дистиллятов асфальтосмолистых веществ, кислородсодержащих и серосодержащих соединений и других нежелательных примесей. При очистке нефтепродуктов образуются две жидкие фазы – верхний и нижний слои (верхний – кислое масло, состоящее из углеводородов, свободной серной кислоты и сульфосоединений; нижний – кислый гудрон, состоящий из свободной серной кислоты, сульфосоединений и асфальтосмолистых веществ).

Серная кислота как химический реагент в первую очередь действует на более реакционноспособные вещества, находящиеся в отработанном масле, такие как смолы и асфальтены, карбоновые и оксикислоты, фенолы и другие продукты окисления. Под действием серной кислоты часть нейтральных смол полимеризуется с образованием асфальтенов и сульфокислот. Некоторая часть асфальтенов растворяется в серной кислоте. Основная же их часть уплотняется с образованием кислого гудрона – тяжелого вязкого осадка. При очистке отработанных масел серная кислота удаляет из них непредельные углеводороды, асфальтосмолистые соединения и некоторые другие продукты старения.

В результате сернокислотной очистки образуется большое количество кислого гудрона – трудноутилизируемого и экологически опасного отхода. Кроме того, сернокислотная очистка не обеспечивает удаление из отработанных масел полициклических аренов и высокотоксичных соединений хлора.

В настоящее время все шире при переработке отработанных масел используют *гидрогенизационные процессы*. Это связано

как с широкими возможностями получения высококачественных масел, увеличением их выхода, так и с большой экологической чистотой этого процесса по сравнению с сернокислотной и адсорбционной очистками.

Недостатки процесса гидроочистки: потребность в больших количествах водорода, а порог экономически целесообразной производительности (по зарубежным данным) составляет 30–50 тыс. т/год. Установка с использованием гидроочистки масел, как правило, блокируется с соответствующим нефтеперерабатывающим производством, имеющим излишек водорода и возможность его рециркуляции.

Для очистки отработанных масел от полициклических соединений (смолы), высокотоксичных соединений хлора, продуктов окисления и присадок применяются *процессы с использованием металлического натрия*. При этом образуются полимеры и соли натрия с высокой температурой кипения, что позволяет отогнать масло. Выход очищенного масла превышает 80%. Процесс не требует давления и катализаторов, не связан с выделением хлоро- и сероводорода. Несколько таких установок работают во Франции и Германии. Среди промышленных процессов с использованием суспензии металлического натрия в нефтяном масле наиболее широко известен процесс Resuclon (Швейцария). Процесс Lubtex с применением гидроксида и бикарбоната натрия (Швейцария) позволяет перерабатывать любые отработанные масла с выходом целевого продукта до 95%.

Основные методы регенерации отработанных масел не могут быть применены по отдельности и на практике часто приходится прибегать к различным комбинациям способов, чтобы обеспечить достижение более высокого эффекта очистки. При выборе метода регенерации или комбинации методов необходимо учитывать характер и природу продуктов старения отработанных масел и требования, предъявляемые к регенерированным маслам, а также количества собираемых масел. Нужно также отдавать себе отчет об экологических последствиях тех или иных способов регенерации и выбирать наиболее приемлемые в данных условиях методы.

Располагая этими данными, можно определить, какие физико-химические свойства масла требуют исправления, и, следовательно, выбрать соответствующий способ его восстановления.

В настоящее время существует множество технологий по регенированию отработанных масел, суть которых одинакова, а отличаются они друг от друга последовательностью стадий регенерации и применяемыми реагентами.

2.3.2. Технологические процессы и установки по переработке отработанных масел. Отработанные промышленные, компрессорные, турбинные и другие масла в основном регенируются в пунктах потребления для повторного использования их по прямому назначению.

Для регенерации применяют разнообразные аппараты и установки, действие которых основано, как правило, на использовании сочетания методов (физических, физико-химических и химических), что дает возможность регенировать отработанные масла разных марок и с различной степенью снижения показателей качества.

Малая загрязненность и окисленность отработанных промышленных и других специальных масел упрощает их регенерацию. В эксплуатации находится целый ряд специальных регенерационных установок: ВИМЭ-2, «Сельхоз», РМ-50-62, РМ-100, РМ-250, РМ-400 для регенерации в основном моторных масел; ЦКФ, РИМ-62, УСФОМ, РИМ-100, Р-100QM, РИТМ-62, ВИМЭ и др. для регенерации промышленных и специальных масел.

Процесс регенерации отработанного моторного масла на одной из наиболее мощных и современных установок типа РМ-250 (РМ-400) мощностью до 2000 т/год состоит из следующих стадий: обработка масла, предварительно отстаиваемого от воды и крупных частиц и загрязнений, коагуляторами; отстой масла и удаление образовавшегося шлама; последовательная обработка масла отбеливающей глиной и водой; дополнительное контактирование масла с отбеливающей глиной в присутствии перегретого водяного пара; отделение от масла топливных фракций и воды; фильтрация масла; смешение регенированного масла с присадками и свежими маслами.

Норма расхода отработанного масла на получение 1 т регенированного на регенерационных установках составляет 1,3 т.

По проекту института «Днепрогипротранс» построен маслорегенерационный завод для регенерации отработанных дизельных масел. Выход регенированных масел по проекту составляет 65–67%

на сырье. На этом заводе предусмотрена технология регенерации «масло – земля – вода» с возможностью использования серной кислоты для очистки сильно загрязненных масел.

Основные технологические операции: слив поступающего отработанного масла из железнодорожных цистерн; отстой отработанных масел от механических примесей и воды в обогреваемых резервуарах при температуре 60–70°C в течение 14 сут; обработка коагулятором и промывка водой; отгон горючего; контактирование с глиной; фильтрация; приготовление смесей регенерированных масел с присадкой; налив товарного масла в цистерны.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти (ВНИИ НП) была разработана технология переработки отработанных масел, включающая такие процессы, применяемые в производстве масел, как гидроочистка и очистка пропаном (рис. 8). Переработка отработанных масел по данной технологии позволяет получать качественные компоненты масел по эксплуатационным и капитальным затратам ниже свежих, получаемых из нефти.

В России запатентован ряд способов регенерации отработанных масел, отличающихся от схемы, представленной на рис. 8, числом стадий регенерации, методами очистки, применяемым оборудованием.

Например, при использовании адсорбции отделение отработанного адсорбента и примесей предлагают осуществлять в три этапа. На первом отфильтровывают основную массу адсорбента на крупноячеистой металлической сетке (1,5–2,0 мм), далее фильтруют масло на нутч-фильтре с многослойной фильтрующей перегородкой, а на третьем этапе масло подвергают очистке на металлокерамическом фильтре.

В схеме, представленной на рис. 9 (см. на с. 66), используются комбинированные способы очистки для интенсификации процесса регенерации. В электроциклоне на загрязненное масло одновременно действуют центробежное и электрическое поле, а в устройстве для удаления механических примесей, воды и легких углеводородных фракций действуют температурное и гравитационное поле.

Для регенерации нагретого до 80–90°C отработанного масла предлагается использовать контактную очистку 2–6 мас. % адсорбента с размером частиц менее 0,1 мм и имеющим следующий состав (%): SiO₂ – 58,4; Al₂O₃ – 12,0; Fe₂O₃ – 7,4; TiO₂ – 0,59; CaO –

6,9; SO_2 – 0,2; K_2O – 1,9; Na_2O – 0,2; MgO – 5,75. После перемешивания смеси масла с адсорбентом в течение 1–2 ч ее отфильтровывают в фильтре-прессе при 60–80°C.

Для обработки отработанных масел применяют сильные минеральные кислоты, полиметилсилоксановые жидкости, пропан, изопропиловый спирт и др.

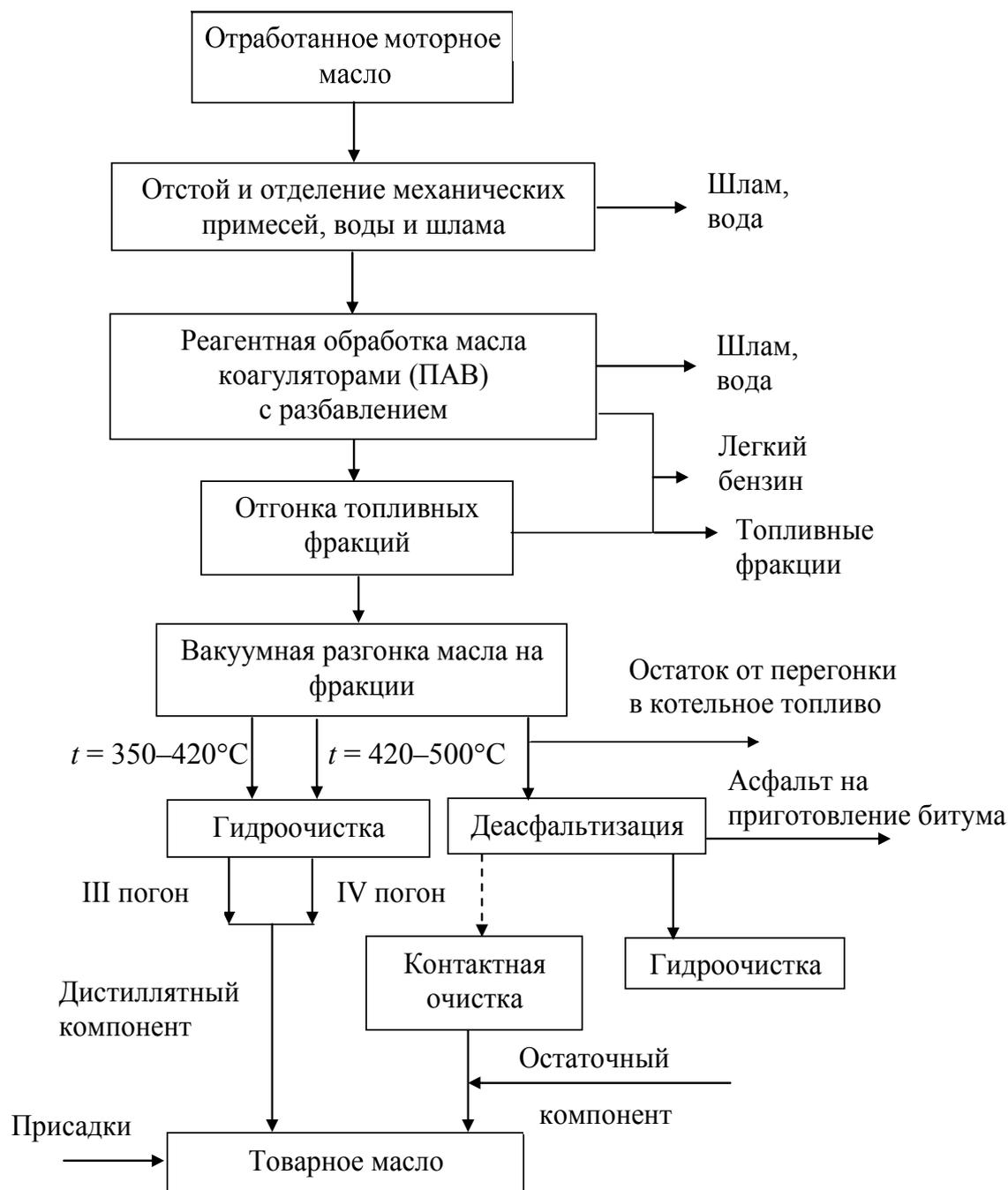


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема переработки отработанных моторных масел

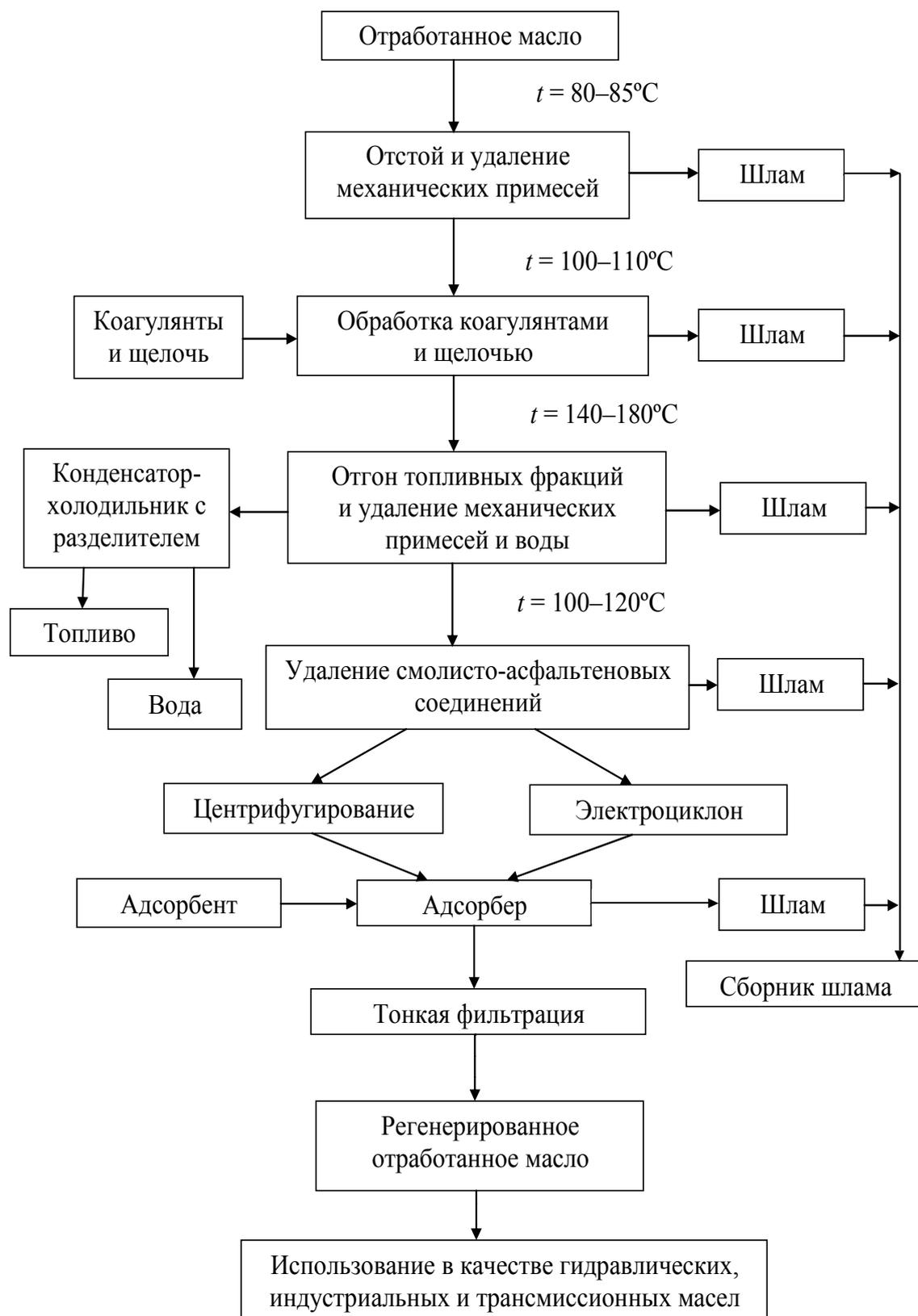


Рис. 9. Принципиальная схема комбинированного способа очистки отработанного масла

При использовании экстракции газойлевые фракции удаляют до экстракции, а часть смолисто-асфальтеновых соединений после экстракции рециркулируют в экстракционный аппарат для создания внутреннего орошения.

Отсутствие газойлевых фракций на стадии экстракции повышает селективность растворителя, например жидкого пропана, что способствует улучшению качества деасфальтизата (меньше смол, лучше цвет, выше температура вспышки). Рециркуляция смолисто-асфальтеновых соединений в экстракционный аппарат и создание внутреннего орошения позволяют снизить содержание сконденсированных ароматических углеводородов с отрицательным индексом вязкости в деасфальтизате вследствие их растворения в оседающих смолах, в то же время из смол восходящим потоком растворителя (пропана) экстрагируются ценные углеводородные компоненты.

Масло после экстракции является промежуточным продуктом, свойства которого частично соответствуют параметрам товарных моторных масел. Это связано с тем, что часть присадок, имеющих в отработанном масле, остается в деасфальтизате. В частности, полностью сохраняются депрессорные и вязкостные присадки, о чем свидетельствует низкая температура застывания (до -35°C) и высокий индекс вязкости (до 115), частично моющие, диспергирующие и антиокислительные присадки (до 30%).

Для восстановления качества регенерированного масла после стадии экстракции и доведения его параметров до уровня моторных масел требуется значительно меньше дорогостоящих присадок, чем при изготовлении товарных масел из базовых масел, не содержащих присадок вообще, и представляется возможность не проводить две последующие стадии – дистилляции и доочистки, что существенно снижает затраты на производство регенерированных товарных моторных масел.

Итальянской фирмой «Снампроджетти» разработан процесс, состоящий из следующих стадий: отгонка воды и топливных фракций; экстракционная очистка пропаном; вакуумная перегонка и гидроочистка полученных дистиллятных фракций и деасфальтизата остатка; выход регенерированных масел 82,3%. Мощность установки 50 тыс. т/год.

Акционерное общество «Интер Индреба» (Швейцария) разработало процесс регенерации отработанных масел, при котором

после предварительной отгонки воды и топливных фракций отработанное масло на стадии дегалоидирования обрабатывается дисперсией металлического натрия.

Фирмой «Филлипс Петролеум» (США) разработан процесс регенерации отработанных моторных масел «PROP», отличающийся сравнительной простотой и компактностью. Использование на стадии предварительной очистки сульфатов и фосфатов аммония с последующей доочисткой позволяет почти полностью удалить из масла металлы присадок и снизить зольность до уровня содержания их в свежих базовых маслах. Разработаны установки мощностью от 6,7 до 33,0 тыс. т/год.

Во Французском институте нефти был разработан технологический процесс переработки отработанных масел (селектопропан), основанный на очистке масла пропаном. Этот процесс, скомбинированный с сернокислотной обработкой, снижает до минимума затраты кислоты либо полностью исключает обработку серной кислотой (селектопропан + гидроочистка). Процесс особенно пригоден для регенерации всесезонных моторных масел с высоким содержанием присадок, лака, смол и асфальтовых соединений.

Французским институтом нефти совместно с акционерным обществом «РОН-Пуленк» разработан процесс регенерации масел методом ультрафильтрации, которую проводят в присутствии растворителя – ацетона или спирта. Выход масел 80–90%.

Отработанные минеральные масла после некоторой переработки могут быть превращены в полноценное топливо, ничем не уступающее продуктам переработки сырой нефти. С этой целью их подвергают термическому крекингу и дистилляции.

Установки, разработанные для этих процессов, включают реактор, дефлегматор, холодильник, камеру дожигания легколетучих фракций, центрифугу, фильтры. При необходимости производства фракций нефтепродуктов с узким диапазоном температур кипения (например, бензина, дизельного топлива, мазута) установка доукомплектовывается дистилляционной колонной.

В Республике Беларусь мероприятия по использованию отработанных смазочных масел регламентируются Законом «Об обращении с отходами», согласно которому применение отходов – это приоритетное направление по отношению к их обезвреживанию или захоронению. При этом углеводородсодержащие отходы можно использовать в виде добавки к основному топливу (топочному

мазуту, печному топливу, дизельному топливу) или в виде самостоятельно сжигаемого топлива только при условии разработки соответствующих технических нормативных правовых актов на топливо из углеводородсодержащих отходов или из смесей углеводородсодержащих отходов с основным топливом, что обеспечивает перевод отхода в разряд товара. Однако запрещается использовать в качестве топлива углеводородсодержащие отходы, в состав которых входят галогены, полихлорированные бифенилы и терфенилы, а также отходы, для которых установлены I и II классы опасности.

С учетом особенностей белорусского законодательства Научно-исследовательским центром экологической безопасности и энергосбережения на транспорте Белорусского государственного университета транспорта (Гомель) разрабатывается технология приготовления смесового топлива путем добавления отработанных масел различных типов в топочный мазут марки М-100.

Неутилизированные отработанные масла наносят непоправимый ущерб окружающей среде, отравляя воду, воздух и почву. Некоторые из них обладают канцерогенными свойствами и длительно не распадаются в естественных условиях. Поэтому отработанные масла должны обязательно собираться с целью регенерации или другого использования. По данным специалистов, выход качественных вторичных масел из отработанных составляет 60–80%, в то время как при переработке сырой нефти выход товарных масел не превышает 10%. Например, в Канаде нефтеперерабатывающая фирма «Эссо» поставляет на рынок масла, содержащие 50% регенерированных продуктов.

Следует, однако, отметить, что затраты на регенерацию масел часто превышают стоимость свежеприготовленных масел, в связи с чем регенерированный продукт становится неконкурентоспособным. Выход из создавшегося положения состоит в том, что государство законодательно обязывает поставщиков смазочных масел применять в их составе до 15% регенерированных продуктов.

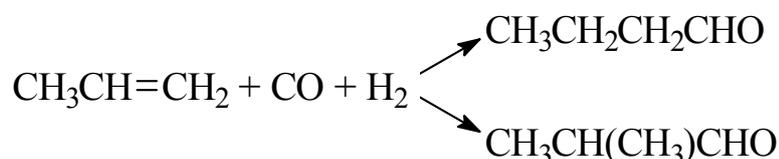
В странах ЕС установлены жесткие нормы контроля за образованием и использованием отработанных масел. Любая деятельность, связанная с накоплением, транспортировкой и утилизацией отработанных масел, в этих странах лицензируется.

3. ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

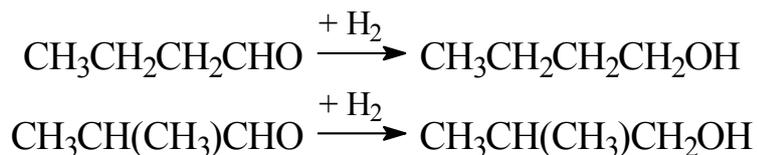
3.1. Отходы и побочные продукты производства бутиловых спиртов

Процесс получения бутиловых спиртов оксосинтезом включает две стадии:

1) образование масляных альдегидов из пропилена, оксида углерода и водорода в присутствии катализатора:



2) гидрирование альдегидов до спиртов:



В производстве бутиловых спиртов образуются побочные продукты, которые можно разделить на две группы: легкокипящая фракция и кубовые остатки (45 и 136 кг на 1 т бутиловых спиртов соответственно).

Кубовый остаток – жидкость темно-коричневого цвета, которая хорошо горит, в смеси с воздухом дает взрывоопасные концентрации. Плотность при 20°C – 0,830–0,875 г/см³. Температура вспышки – не ниже 45°C, температура застывания – не выше –50°C. Вязкость кинематическая при 20°C – 2–6 сСт. Содержание механических примесей и воды – следы.

Высококипящую фракцию производства бутиловых спиртов после отгонки целевого продукта и смешения с дизельным топливом

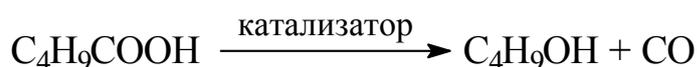
или керосином применяют в качестве флотореагента при флотации угля.

Высококипящие продукты оксосинтеза спиртов из олефинов рекомендуется добавлять в топливо двигателей внутреннего сгорания в количестве 0,05–1,75 мас. % для предупреждения образования в карбюраторе отложений льда и твердых гидратов углеводов. Эти добавки можно вводить в топливо непосредственно или в виде растворов и смесей с растворителями. Их можно применять также в качестве антидетонаторов, антиокислителей и др.

Предложено использовать побочные продукты гидроформилирования пропилена для производства селективных гербицидов; добавлять в количестве 0,3–10,0 мас. % к кислому гудрону для стабилизации и уменьшения вязкости; использовать для очистки металлических поверхностей при открытых разработках, например, для предупреждения примерзания и прилипания пород к поверхностям ковшей экскаваторов.

Химическая переработка побочных продуктов производства бутиловых спиртов позволяет значительно расширить области их применения. Так, высококипящую фракцию подвергают повторному гидрированию на проточной установке на никельхромовом катализаторе, что позволяет получать до 10% бутиловых и 18% высших жирных спиртов от проектной мощности производства. Высшие спирты, полученные из кубового остатка, используются для синтеза пластификатора марки ДАФ-789, который отвечает всем требованиям ГОСТа.

Кубовый остаток продуктов гидроформилирования пропилена, содержащий изобутиловый спирт, *n*-бутиловый спирт, высококипящие продукты конденсации и 20 мас. % воды, пропускают при 250–350°C над Al₂O₃. В результате содержание *n*-бутилового спирта в смеси увеличивается в 2 раза при одновременном значительном уменьшении доли побочных продуктов за счет протекания реакции:



Кубовый остаток подвергают гидрированию для получения 2-этилгексанола. Рекомендуемая схема переработки кубового остатка состоит из следующих стадий: ректификация кубового остатка для выделения фракции димерных продуктов; гидрирование

этой фракции на катализаторе «никель на кизельгуре» (давление – 50 атм, температура – 170–190°C, объемная скорость подачи сырья – 1 ч⁻¹); ректификация гидрогенизата с выделением фракции 2-этилгексанола; очистка фракции 2-этилгексанола на катализаторе «никель на кизельгуре» (давление – 25 атм, температура – 170–190°C, объемная скорость подачи – 0,8 ч⁻¹); ректификация гидроочищенной фракции с выделением товарного 2-этилгексанола. Товарный продукт по качеству удовлетворяет требованиям ТУ на 2-этилгексанол.

Из побочных высококипящих продуктов оксосинтеза можно получать органические кислоты, для чего предлагается обрабатывать кубовые остатки водными растворами щелочей для омыления сложных эфиров. При этом выход C₈- и C₁₀-кислот в расчете на кубовый остаток достигает 20% (кислотное число 0,54 мг КОН/г; эфирное – 61,7 мг КОН/г; гидроксидное – 73,5 мг КОН/г).

Легкокипящая фракция производства бутиловых спиртов (так называемая «головка» бутиловых спиртов) – бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом; пары в смеси с воздухом дают взрывоопасные концентрации. Составы легкокипящих фракций, отогнанных от бутанолов нормального и изостроения (плотность при 20°C соответственно равна 0,800 и 0,810 г/см³), приведены в табл. 13.

Таблица 13

Составы легкокипящих фракций

Содержание, мас. %	<i>n</i> -Бутанол	Изобутанол
Эфиры	54–60	50–60
<i>n</i> -Бутанол	40–45	–
Изобутанол	–	40–50
Вода	3–6	5–10

Наряду с указанными продуктами в процессе получения бутиловых спиртов выделяется значительное количество изомаляного альдегида, не нашедшего достаточного применения. Известно, что при гидроформилировании пропилена на первой стадии процесса получают смесь масляного и изомаляного альдегидов (соотношение 4 : 1 соответственно). Часть изомаляного альдегида применяют в производстве изобутилового спирта, но основное его количество сжигается.

Изомасляный альдегид можно превращать в исходную смесь пропилена, оксида углерода и водорода (синтез-газ) тремя способами: парциальным окислением, риформингом в паровой фазе и каталитическим расщеплением.

Парциальное окисление осуществляют в интервале температур 130–150°C. Побочными продуктами сжигания крекинг-газа являются метан и небольшое количество сажи.

Каталитический риформинг изомасляного альдегида в паровой фазе приводит в основном к образованию газовых смесей, содержащих более 85 мас. % водорода. Эти смеси перерабатывают в дальнейшем в водород, используемый для получения спиртов. В процессе образуется сажа, загрязняющая и отравляющая катализатор. Если риформинг проводить в присутствии избыточного количества диоксида углерода, то образуется эквимольная смесь ($\text{CO} + \text{H}_2$), которая после отделения избытка CO_2 используется в реакции гидроформилирования.

Каталитическое расщепление изомасляного альдегида осуществляют путем его пропускания вместе с водой через слой катализатора. Декарбоксилирование на никелевом катализаторе протекает уже при 300°C. Для снижения выхода сажи используют более высокую температуру и избыток воды. Крекинг при температурах 650–680°C способствует образованию пропилена, оксида углерода и водорода. Степень конверсии альдегида составляет 35–40%. В качестве катализатора применяются также медь, палладиевые сетки (200°C), соединения радия, платины и рутения. При их использовании степень конверсии достигает 80%. После прохождения реакционной зоны газ охлаждают, непрореагировавший альдегид и воду направляют в рецикл, а продукты возвращают на оксосинтез.

Применение побочных продуктов производства бутанолов без химической переработки – наиболее простое решение, и возможности их использования в различных областях техники будут расширяться по мере изучения свойств отходов. Однако более целесообразной представляется квалифицированная химическая переработка побочных продуктов с получением индивидуальных кислородсодержащих веществ. Наибольшая потребность в настоящее время испытывается в бутанолах, 2-этилгексаноле и высших жирных спиртах. Поэтому в промышленность, вероятно, будут внедряться способы химической переработки, направленные на повышение выходов именно этих спиртов.

3.2. Отходы и побочные продукты производства гликолей

В производстве гликолей гидратацией оксида этилена после отгонки из реакционной массы этилен- и диэтиленгликолей в качестве кубовой жидкости остается смесь гликолей сложного состава (полигликоли). Они представляют собой высококипящую вязкую темную массу.

Состав полигликолей следующий (мас. %): этиленгликоль – 15,6; диэтиленгликоль – 17,5; триэтиленгликоль – 65,1; высокомолекулярные гликоли – 1,8. Количество полигликолей составляет более 70 кг на 1 т готового продукта. Вторичное использование такого огромного количества отходов имеет важное значение.

Полигликоли находят применение после отгонки целевого продукта для приготовления антифриза и производства цемента.

Химическая обработка кубового остатка производства гликолей позволяет намного расширить области использования полигликолей. Они служат сырьем для органического синтеза сложных эфиров – качественных пластификаторов и синтетических масел. Наиболее перспективными пластификаторами и смазочными маслами являются полигликолевые эфиры монокарбоновых кислот. Эти эфиры характеризуются низкой температурой текучести (менее -70°C), хорошими вязкостно-температурными свойствами, стойкостью в отношении образования осадков при окислении и хорошей совместимостью со многими полимерными материалами.

Оптимальные условия реакции этерификации следующие: температура – 140°C , продолжительность реакции – 4 ч, катализатор – 5 мас. %, избыток жирных кислот – 5–10 мас. %. В этих условиях выход эфиров превышает 93%.

Диэтиленгликолевые эфиры на основе монокарбоновых кислот фракций $\text{C}_5\text{--}\text{C}_6$ и $\text{C}_7\text{--}\text{C}_9$ получают в промышленных масштабах.

Одним из возможных путей утилизации полигликолей является превращение их в сложные диэфиры нафтенных кислот. Оптимальными условиями образования сложных эфиров нафтенных кислот и полигликолей являются: температура – $220\text{--}240^{\circ}\text{C}$, продолжительность реакции – 6 ч, мольное соотношение нафтенные

кислоты : гликоли, равное 2,2 : 1. В этих условиях выход эфиров составляет более 96%. Изучение физико-химических свойств показало, что полигликолевые диэфиры нафтеновых кислот (фракция 120–240°C) могут найти применение в качестве компонентов синтетических смазочных материалов.

Полигликоли можно использовать для обезвреживания токсичных галоидированных соединений: полихлорированных бифенолов, гексахлорциклогексана, трихлорбензола, тетрахлорбензола, гексахлорбензола, 1,2-дихлорфенола и др. Действием концентрированных щелочей на полигликоли получают соединения, которые реагируют при температуре 20–120°C с галоидированными соединениями, удаляя из них почти весь галоид.

Таким образом, побочные продукты производства гликолей могут применяться в качестве смазок и пластификаторов. Подробное изучение физико-химических свойств этих продуктов позволит найти новые рациональные пути их использования.

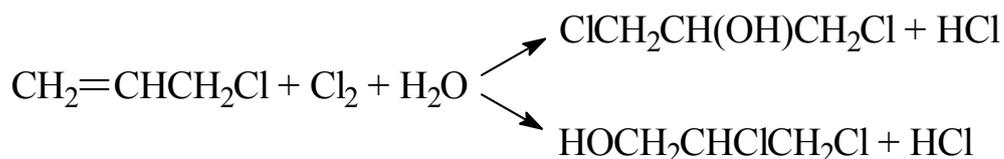
3.3. Отходы и побочные продукты производства глицерина

В настоящее время распространен хлорный способ получения глицерина, состоящий из четырех стадий:

1) газофазное хлорирование пропилена с получением аллилхлорида:



2) гипохлорирование аллилхлорида с образованием дихлоргидринов глицерина:

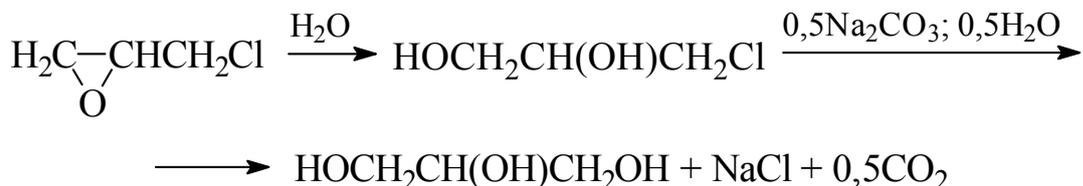


3) получение эпихлоргидрина щелочным дегидрохлорированием дихлоргидрина глицерина:





4) гидролиз эпихлоргидрина в присутствии карбоната натрия до образования глицерина:



Наряду с основным процессом получения глицерина протекают дополнительные реакции и образуются побочные продукты. К ним относятся такие хлорсодержащие соединения, как дихлоридаллил – со стадии хлорирования пропилена; трихлорпропан, 2,3-дихлорпропилен, 1,2,3-трихлорпропан и смесь тетрахлорпропиловых эфиров – со второй и третьей стадий процесса получения глицерина.

На четвертой стадии, кроме хлористого натрия, образуются кубовые остатки дистилляции глицерина. Основным их компонентом являются полиглицерины со степенью поликонденсации более 5, причем содержание диглицерина в смеси достигает 90%.

Количество побочных продуктов производства глицерина составляет 10–20% от объема готовой продукции, поэтому очень важно организовать их вторичное использование.

Проблема утилизации отходов глицерина включает два аспекта: использование хлорсодержащих соединений, образующихся на первых трех стадиях, и утилизация кубовых остатков, богатых полиглицеринами и хлоридом натрия.

В промышленном масштабе осуществлена переработка лишь дихлоридов пропилена, используемых в качестве пестицидов, и трихлорпропана, который отделяется от других побочных веществ и выпускается в качестве товарного продукта.

Проблеме утилизации токсичных хлорорганических остатков уделялось большое внимание. Способ переработки хлорсодержащих отходов зависит от типа производства. Они используются в процессе получения целевых хлорсодержащих соединений либо сжигаются (на суше или на судах в открытом море) с обязательным улавливанием образующейся HCl.

Хлорсодержащие побочные продукты целесообразно перерабатывать методом исчерпывающего хлорирования и оксихлорирования, что позволяет предотвратить загрязнение окружающей среды и получить ценные продукты (CCl_4 , C_2Cl_4).

Определены оптимальные условия получения CCl_4 и C_2Cl_4 методом исчерпывающего хлорирования отходов производства глицерина (состав, мас. %): аллилхлорид – 3,0; трихлорпропан – 62,0; эпихлоргидрин – 9,6; дихлоргидрин – 8,0; тетрахлорпропиловый эфир – 17,2. Реакцию проводят при температуре 500°C , молярном соотношении хлор : фракция трихлорпропана, равном 6 : 1, и времени контакта 4–5 с. При хлорировании в этих условиях суммарное содержание CCl_4 и C_2Cl_4 в продукте достигает 92%, а выход их на переработанный отход – 84%.

Предлагается получать CCl_4 и C_2Cl_4 также методом окислительного хлорирования побочных продуктов производства эпихлоргидрина при температуре 490°C , молярном соотношении фракция трихлорпропана : хлор : воздух, равном 1 : 5,6 : 3,25, и времени контакта 7 с. Фракцию трихлорпропана рекомендуется вводить в реактор ниже места подачи воздуха, что приводит к подавлению процесса горения образовавшимися тетрахлоруглеродами в зоне окислительного хлорирования. В этом случае выход суммы CCl_4 и C_2Cl_4 достигает 80%.

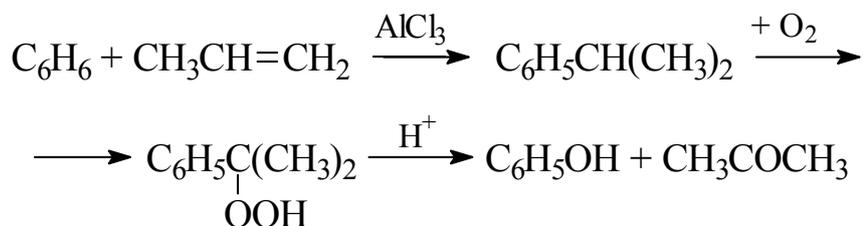
Кубовый остаток производства глицерина можно использовать для синтеза пластификаторов путем этерификации полиглицеринов синтетическими монокарбоновыми кислотами.

Эффективность сложных эфиров на основе полиглицеринов и монокарбоновых кислот фракции C_4 – C_{10} в качестве пластификаторов поливинилхлорида характеризуется критической температурой растворения, температурой стеклования и некоторыми другими показателями. Установлено, что наименьшую критическую температуру растворения поливинилхлорида (или наибольшую совместимость с полимером) имеют пластификаторы с длиной цепи неполярной части молекулы C_{4-6} . Дальнейшее увеличение длины цепи снижает совместимость, и критическая температура растворения повышается. Установлено, что оптимальной длиной углеводородных радикалов в пластификаторах этого класса является C_{5-7} , т. е. пластификаторы, синтезированные на основе полиглицеринов с валерьяновой, капроновой и энантовой

кислотами. Содержащие их образцы по основным свойствам не уступают, а по морозостойкости даже превосходят образцы поливинилхлорида, пластифицированного широко применяемым для этих целей диоктилфталатом. При этом стоимость рекомендуемых пластификаторов на 30–35% ниже стоимости диоктилфталата.

3.4. Побочные продукты производства замещенных фенолов

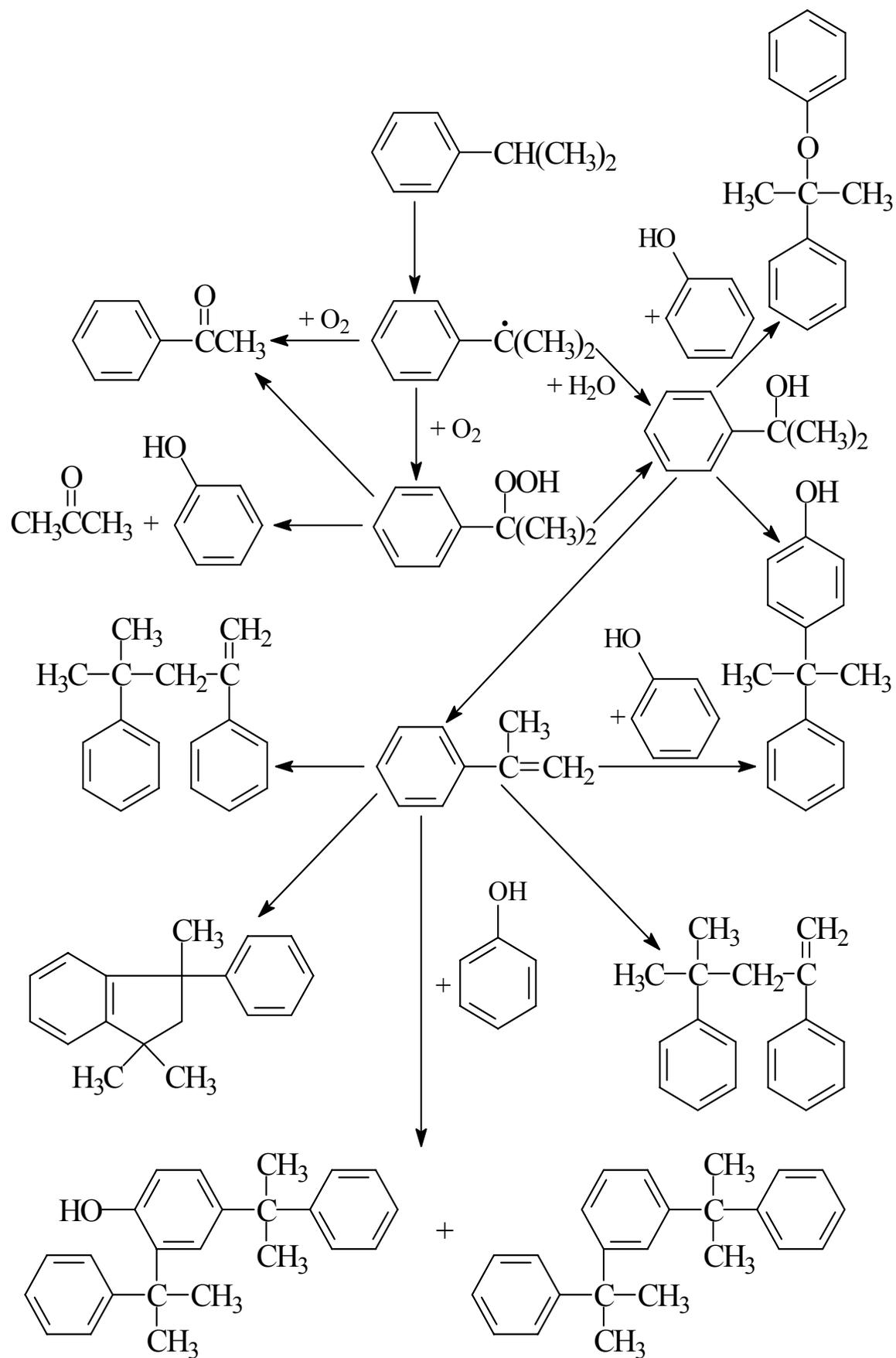
3.4.1. Побочные продукты производства фенола и ацетона. В мировой практике широко используется кумольный метод получения фенола. Его преимущества состоят в небольшом расходе дешевого сырья и совместном получении двух ценных продуктов – фенола и ацетона. Кумольный метод включает стадии получения изопропилбензола, синтеза гидропероксида изопропилбензола и кислотного разложения его на фенол и ацетон:



Разнообразие реакций, протекающих при синтезе фенола по этой технологии, приводит к образованию побочных продуктов в количестве 0,1–0,2 т на 1 т фенола.

Основным побочным продуктом является фенольная смола состава (мас. %): фенол – 6–12; диметилфенилкарбинол – 0–7; α -метилстирол и димеры – 7–23; ацетофенон – 7–9; *n*-кумилфенол – 32–43; неидентифицированный остаток – 2–15. Соотношение компонентов меняется в широких пределах в зависимости от условий переработки.

Примерная схема процесса, включающая побочные реакции образования основных компонентов фенольной смолы, имеет вид



Фенольная смола может найти различные применения:

– непосредственное ее использование в промышленности строительных материалов вместо широко потребляемого товарного фенола. Однако изготовление строительных материалов с применением фенольных смол в промышленном масштабе реализовано лишь частично. Для широкого внедрения требуются дополнительные исследования в этом направлении;

– для компаундирования поточных мазутов и изготовления консервантов древесины;

– в производстве деэмульгаторов нефтяных эмульсий, при изготовлении фенолформальдегидной смолы. Последняя находит широкое применение в качестве ингредиента резиновых смесей, при ее введении в каучук увеличивается стойкость вулканизата к действию масел, бензина, усиливается сопротивление тепловому старению, повышается сопротивление разрыву.

Известно много способов утилизации фенольной смолы, связанных с химической переработкой и выделением ценных компонентов. Так, α -метилстирол может использоваться в производстве различных полимерных материалов, ацетофенон – душистых веществ и красителей, антиоксидантов и антисептиков.

Общий недостаток возможных методов утилизации фенольной смолы определяется необходимостью выделения чистых продуктов и организации их последующей переработки, как, например, показано на рис. 10.

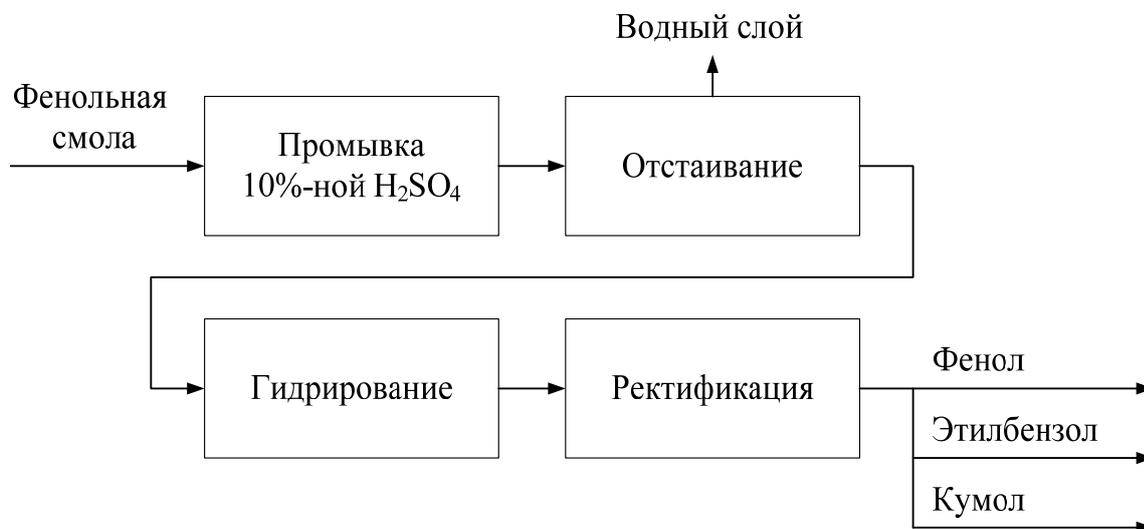


Рис. 10. Схема переработки фенольной смолы

Это усложняет технологический процесс и обуславливает зависимость производства фенола от потребления получающихся побочных продуктов. Технологические трудности и значительные капитальные затраты при переработке фенольной смолы делают в определенных условиях экономически рациональным ее сжигание.

Тем не менее предложены различные способы переработки фенольной смолы: периодическая термодеструкция (I), деструкция на движущемся теплоносителе (II) и гидрогенизация (III) (табл. 14).

Таблица 14

Выход продуктов при различных способах переработки фенольной смолы

Продукт	Выход продуктов, кг/т		
	I	II	III
Этилбензол	29	82	211
Изопропилбензол	180	160	316
α -Метилстирол	105	31	–
Фенол	223	138	241
Ацетофенон	95,5	95,5	–

Как видно, наиболее перспективным способом является гидрогенизация фенольной смолы. При его реализации удастся извлечь до 85% ценных химических продуктов. Однако указанный процесс до сих пор не реализован в промышленности из-за сложности удаления солей из смолы и сравнительно небольшого срока работы катализатора.

В фенольной смоле содержатся сульфат и фенолят Na. Их количество достигает 2%. Соли образуются в процессе нейтрализации реакционной смолы 10%-ным раствором щелочи после разложения гидропероксида изопропилбензола в присутствии серной кислоты. Они отравляют алюмокобальтмолибденовый катализатор. Было предложено разлагать гидропероксид кумола в присутствии катионообменных смол КУ-2-8, применение которых увеличило процент разложения гидропероксида и пробег катализатора гидрирования (1400 ч).

Разработана промышленная установка по гидрогенизационной переработке фенольной смолы на алюмокобальтмолибденовых катализаторах при 350°C и 4,9 МПа. При расходе 1,8% водорода (в расчете на массу исходной смолы) получают 59,4% углеводородов C₈–C₉ (в основном этилбензол и кумол) и 21,7% фенола.

Одним из простых решений является термическая деструкция образующейся фенольной смолы. При нагревании до 350–500°C происходит деструкция димера и полимеров α -метилстирола с образованием мономера и превращение кумилфенола в фенол и α -метилстирол.

Изучена возможность переработки фенольной смолы термическим разложением в присутствии фенолята алюминия. Оптимальными условиями процесса являются: температура разложения – 230–250°C, остаточное давление – 200–400 мм рт. ст., расход катализатора по алюминию – до 0,4 мас. %.

Предложен двухстадийный метод переработки фенольной смолы в промышленном масштабе, включающий перегонку фенольной смолы с перегретым водяным паром и каталитическое разложение дистиллята на оксиде алюминия.

Возможно производство битума, кокса и котельного топлива методом окисления и коксования смеси фенольной и генераторной смолы.

Применение *n*-кумилфенола. В последние годы большое внимание уделялось методам переработки фенольной смолы, основанным на выделении *n*-кумилфенола и ацетофенона. В некоторых из них смола предварительно обогащается *n*-кумилфенолом при помощи каталитического взаимодействия димеров α -метилстирола с фенолом с повышением содержания *n*-кумилфенола до 60%.

Основными направлениями использования *n*-кумилфенола являются: синтез смол, добавки к полимерам, биологически активные вещества (в чистом виде и в виде производных).

Кумилфенол, как и фенол, имеет способность к образованию смол типа новолачных. Смолы, полученные исключительно из *n*-кумилфенола, находят применение для создания клеев и покрытий.

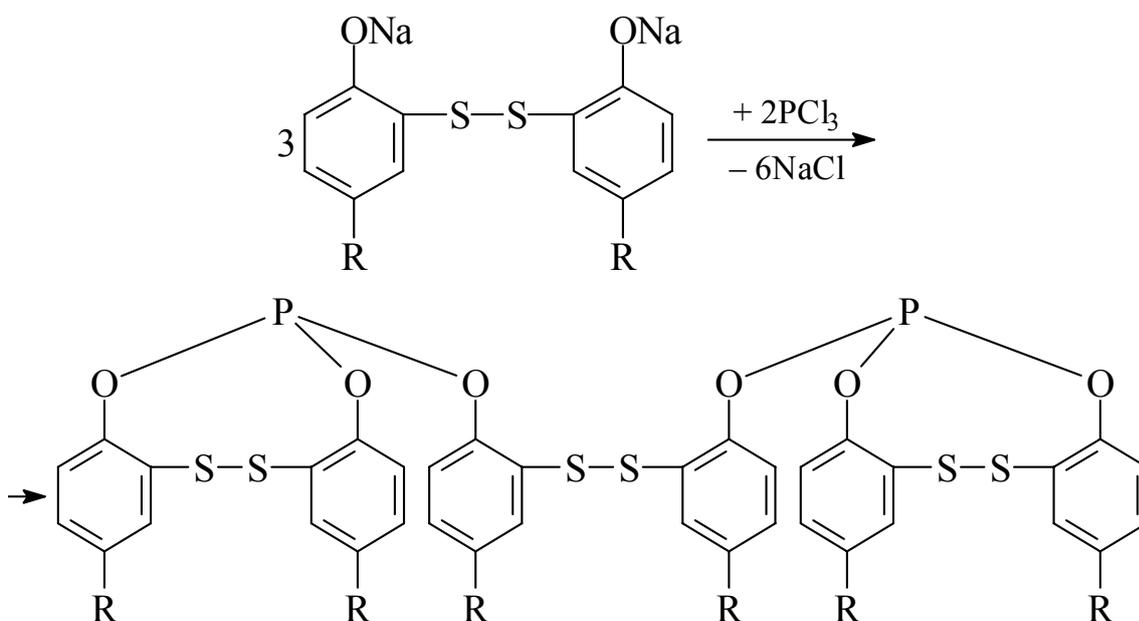
Известны способы получения новолачных и резольных смол из смол фенола и *n*-кумилфенола (массовое отношение (4,0–4,5) : 1) и формалина. Кумилфенолформальдегидная смола может использоваться в смеси с другими смолами, например эпоксидными. Эти смеси отверждаются уже при комнатной температуре, обладают высокой механической прочностью, применяются как пресс-материалы с хорошими терморезистивными свойствами и как изолирующие материалы.

В процессе поликонденсации можно использовать непосредственно фенольную смолу с большим содержанием *n*-кумилфенола. В результате конденсации этой смолы с формалином образуются

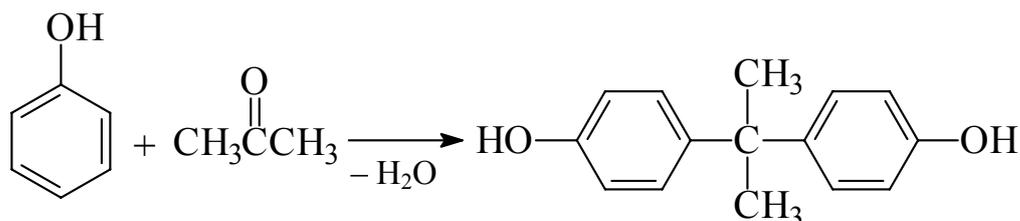
растворимые в маслах олигомеры, использующиеся в производстве лаков и красок. Единственное нежелательное свойство получаемых таким образом олигомеров – термореактивность, которая, вероятно, обуславливается дифункциональностью *n*-кумилфенола.

Алкилированием *n*-кумилфенола *трет*-бутилом в присутствии кислотного катализатора осуществлен синтез 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-кумилфенола. Это соединение используется в различных синтезах: в качестве инсектицида; как эффективный антиокислитель и стабилизатор каучуков, полимеров.

Из кумилфенола можно синтезировать различные фосфор- и серосодержащие присадки к маслам. В первую очередь к ним относятся полные фосфористые эфиры арилалкилфенолов и их сульфидов (синтезируют их в растворе при температуре 75–78°C):



3.4.2 Побочные продукты производства дифенилолпропана. Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном:



Наряду с основным процессом протекают побочные реакции, приводящие к образованию целого ряда продуктов: *o-n*-изомер

(22–40%) и *o-o*-изомер (2%) дифенилолпропана, *n*-изопропенилфенол (2%), *n*-изопропилфенол (1%). Выход побочных соединений достигает 100 кг на 1 т дифенилолпропана.

Многие из побочных продуктов реагируют друг с другом или с одним из реагентов, давая дополнительные количества самых различных соединений.

Существует много методов очистки дифенилолпропана: основанные на его способности образовывать кристаллические аддукты с различными веществами; путем щелочно-кислотного переосаждения дифенилолпропана-сырца; экстракцией примесей органическими растворителями; перекристаллизацией из растворителей с последующей очисткой дистилляцией выделившихся веществ.

По способам применения побочные продукты, выделяемые при очистке дифенилолпропана, делятся на три группы:

1) использование в различных синтезах без какой-либо предварительной обработки (например, для синтеза термореактивных фенолформальдегидных смол);

2) превращение их в дифенилолпропан проводят в присутствии кислотных катализаторов (HCl, H₂SO₄, КУ-2-8) и в условиях, аналогичных производству целевого продукта;

3) разложение на более легкокипящие компоненты (фенол, *n*-изопропилфенол и др.). Получаемый фенол, например, можно вновь использовать в синтезе дифенилолпропана.

Предложенные способы разложения побочных продуктов (гидрогенизация, гидрокрекинг) основаны на том, что в молекулах побочных продуктов связь оксифенильных радикалов с четвертичным углеродным атомом алифатической цепочки непрочная и разрушается при высокой температуре и под действием кислот, щелочей и других агентов.

3.5. Побочные продукты производства синтетических жирных кислот и фталевого ангидрида

3.5.1. Побочные продукты производства синтетических жирных кислот. Процесс получения синтетических жирных кислот (СЖК) методом жидкофазного окисления парафиновых углеводородов кислородом в присутствии марганец-натриевого

катализатора сопряжен с образованием значительного количества сточных вод и кубовых остатков, содержащих органические и неорганические кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, сульфат натрия, соли кальция, марганца, железа и др. В связи с этим возникает необходимость создания технологических процессов переработки сточных вод и кубовых остатков производства СЖК с выделением загрязняющих компонентов и последующим их использованием.

Кислые сточные воды образуются на стадии окисления парафина при охлаждении и промывке отработанного воздуха.

В кислых стоках содержится до 15 мас. % низкомолекулярных кислот C_1 – C_4 . Их состав в усредненном потоке кислых вод следующий (мас. %): муравьиная – 5,48; уксусная – 5,04; пропионовая – 2,40; масляная – 1,98.

Кроме кислот C_1 – C_4 , в кислых сточных водах в небольших количествах присутствуют карбоновые кислоты с большим числом углеродных атомов, соединения карбонильного и эфирного характера, нейтральные органические продукты. Количество кислых стоков составляет 430–450 кг на 1 т исходного парафина.

Деструктивные методы очистки кислых сточных вод (биологическое и термическое окисление, электрохимическая очистка) связаны с разложением присутствующих в кислых стоках органических соединений. Общим недостатком этих методов является потеря ценных низкомолекулярных кислот. Поэтому в последнее время широкое распространение получили регенеративные методы очистки кислых сточных вод – солевой (порошковый), экстракционный, азеотропная ректификация и др. Эти методы связаны с извлечением низкомолекулярных кислот или их производных.

Аммонийные соли кислот C_1 – C_4 можно использовать в качестве азотного удобрения (вместо аммиачной селитры), а также в кормопроизводстве (в качестве добавки в дефицитный по протеину рацион скота).

Концентрат низкомолекулярных кислот может применяться для удаления отложений с поверхностей теплообменников, получения синтетического солидола и растворителей, обработки нефтяных скважин, в качестве деэмульгатора при обессоливании и обезвоживании нефтей.

Основным препятствием широкого использования концентрата низкомолекулярных кислот является большое количество примесей. Поэтому в соответствии с требованиями потребителей

целесообразно очищать кислоты от нежелательных компонентов и выделять индивидуальные кислоты – ценные реагенты в органическом синтезе.

Сульфатные стоки производства представляют собой 8–12%-ный раствор сульфата натрия с примесью органических веществ. Установлено, что органические примеси в основном состоят из кислот C_1 – C_6 и дикарбоновых кислот C_4 – C_{11} . Степень использования сульфатных стоков составляет менее 20%. Утилизация их в настоящее время заключается в извлечении сульфата натрия (в основном методом упаривания), который применяется на предприятиях целлюлозно-бумажной, стекольной, химической, текстильной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Основная причина технологических затруднений в переработке и использовании сульфата натрия заключается в наличии примесей органических соединений и металлов, содержащихся в сульфатном стоке.

В процессе производства СЖК образуется значительное количество лактонов, концентрирующихся, главным образом, в сточных водах. Лактоны предлагается применять в качестве исходного сырья для получения натриевых солей оксикислот – пластификаторов для бетона.

Так, введение смесей натриевых солей оксикислот состава (мас. %): фракция C_5 – C_{20} СЖК – 25–38; лактоны и эфиры – 0,5–1,2; углеводороды – 12–17; вода – значительно повышает пластичность бетонной смеси.

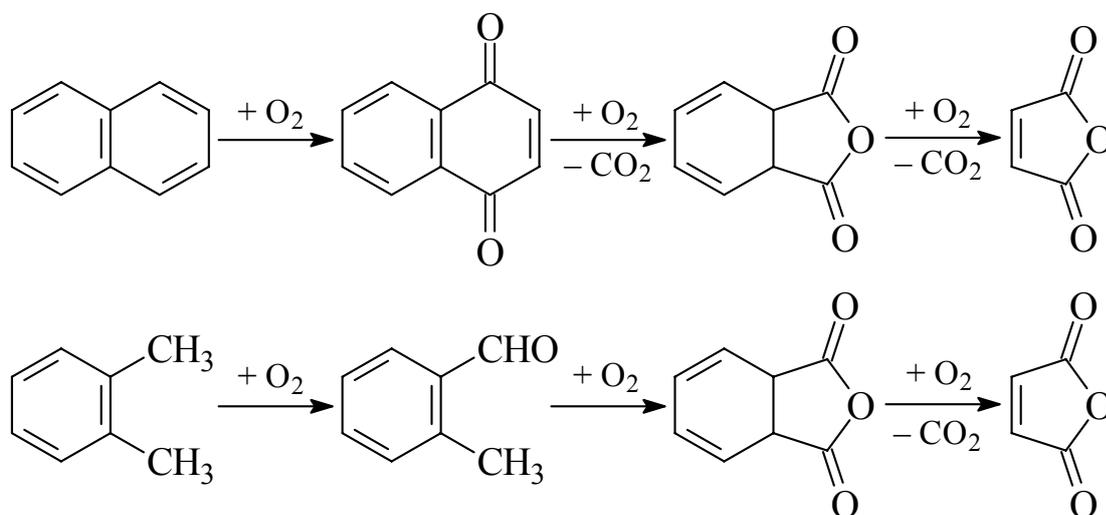
В производстве СЖК одним из основных отходов является **кубовый остаток**, образующийся (выход 30%) при дистилляционной перегонке кислот, содержащий в основном кислоты C_{20} и выше. Кислоты фракций C_{18} – C_{23} , выделенные дистилляцией при температуре 330°C и давлении 0,3–1,0 МПа, можно использовать для получения смазочных материалов.

Разработана схема разделения и олигомеризации кубового остатка СЖК для получения димеров ненасыщенных кислот, хорошо растворяющихся в углеводородных топливах. Испытания полученных продуктов в качестве присадок к гидроочищенному топливу Т-7 показали их высокие защитные свойства.

Ряд компонентов кубовых остатков производства СЖК (ненасыщенные, окси- и кетокислоты, полимерные соединения и кислоты изостроения) представляют интерес как соединения, обладающие

высокими поверхностно-активными свойствами. Их необходимо очищать от соединений с невысокими поверхностно-активными свойствами: неомыляемых, эфиросодержащих и др. Разделение кубового остатка рекомендуется проводить экстракцией метанолом и ацетоном.

3.5.2. Побочные продукты производства фталевого ангидрида. Процессы получения фталевого ангидрида из нафталина и *o*-ксилола протекают по схеме



В результате протекания побочных реакций образуются в основном 1,4-нафтохинон (менее 5–8 мас. %) и малеиновый ангидрид (менее 7–10 мас. %). При этом выход побочных продуктов при окислении *o*-ксилола выше, чем при окислении нафталина.

Побочные продукты концентрируются в кубовом остатке ректификации целевого продукта и в отходящих газах, которые представляют собой отработанный воздух, содержащий CO₂, фталевый и малеиновый ангидриды и 1,4-нафтохинон. При окислении 1 т сырья образуется около 25 000 м³ отходящих газов, в которых содержание органических веществ колеблется в пределах 1,0–1,5 г/м³.

В настоящее время отходящие газы обезвреживают методом водной промывки. При этом значительные объемы сточных вод сбрасываются в водоемы, что загрязняет окружающую среду и приводит к потерям ценных реагентов для органического синтеза.

Предложен эффективный метод извлечения малеинового ангидрида и непрореагировавшего нафталина из отходящих газов сублимацией кристаллических продуктов в попеременно работающих

трубчатых холодильниках (один работает на конденсацию, второй – на плавление).

Кубовый остаток, образующийся в процессе вакуумной дистилляции фталевого ангидрида, представляет собой темно-коричневую массу следующего состава (мас. %): летучие компоненты – 55–65; смолистые вещества – 32–42; неорганические примеси – 3.

Разработана и осуществлена в промышленном масштабе технологическая схема, по которой кубовый остаток обрабатывается каменноугольными маслами, и полученная смесь используется в качестве энергетического топлива или сырья для получения технического углерода.

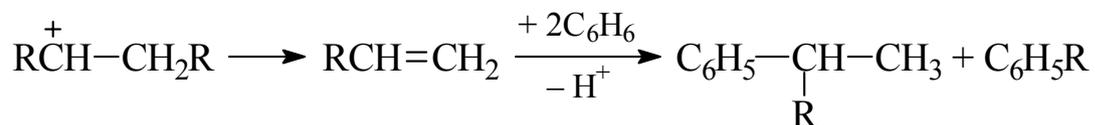
Существует способ разделения смеси, содержащей нафтохинон, фталевый ангидрид и фталевую кислоту, промывкой водой с последующей фильтрацией или центрифугированием для отделения нафтохинона и фталевой кислоты. Далее влажный осадок обрабатывается инертным органическим растворителем при температуре 60°C. В этих условиях растворитель не смешивается с водой и растворяет нафтохинон, но не растворяет фталевую кислоту. В результате нафтохинон экстрагируют растворителем, а фталевую кислоту отделяют в виде кристаллов. Фталевая кислота получается достаточно чистой и не требует дополнительной перекристаллизации.

Для отделения побочных продуктов производства фталевого ангидрида от целевого продукта смесь обрабатывают конденсирующим агентом – резольной фенолформальдегидной смолой, взятой в количестве 0,5–2,0 мас. % при температуре 200–230°C. Полученную смесь выдерживают при температуре 250–280°C в течение 1–3 ч, после чего подвергают дистилляции.

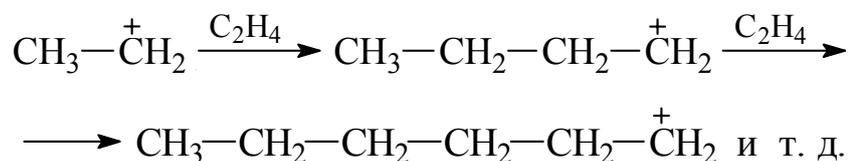
3.6. Состав и области применения побочных продуктов производства ароматических углеводородов

3.6.1. Применение побочных продуктов производства алкилбензолов. Алкилирование бензола олефинами с целью получения различных алкилбензолов осуществляется в присутствии $AlCl_3$, который образует с молекулами бензола каталитический

комплекс. При этом происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси продуктов разной степени алкилирования, что приводит к образованию побочных продуктов и снижает выход целевого продукта. Кроме того, нежелательны смолообразование, деструкция алкильных групп и полимеризация олефинов. Смолообразование состоит в получении конденсированных бензолов с высокой температурой кипения: дифенилалканов, трифенилинданов, дифенилолефинов и др. Деструкция алкильных групп приводит к побочному образованию алкилбензолов с более короткой алкильной группой. Взаимодействие, вероятно, происходит на стадии расщепления карбоний-иона, образовавшегося из алкилирующего агента:



Образование полимеров происходит в результате последовательного взаимодействия карбоний-иона с олефином:



С помощью ИК-спектроскопии, спектров ЯМР и хроматографического анализа установлено, например, что в состав этилбензольной смолы входит более тридцати высших полиалкилбензолов (три-, тетра-, пента- и гексаалкилбензолов), содержащих главным образом этильные группы, а также длинноцепочечные полимерные и конденсированные ароматические углеводороды.

Товарные продукты из реакционной смеси выделяют ректификацией.

Одним из основных отходов процесса жидкофазного алкилирования бензола является кубовый остаток (норма образования – 50–75 кг на 1 т алкилбензола). Утилизация этого отхода – важная проблема нефтехимической промышленности.

Усредненный состав полиалкилбензольной смолы, остающейся в кубовой части ректификационных колонн в процессе алкилирования бензола этиленом (*a*) или пропиленом (*b*), следующий (мас. %):

<i>а</i>		<i>б</i>	
1,3,5-Триэтилбензол	4,4	1,4-Диизопропилбензол	4,8
1,2,4-Триэтилбензол	2,9	1,3-Диизопропилбензол	5,5
Диизопропилбутилбензолы	3,4	1,3,5-Триизопропилбензол	5,1
1,1-Дифенилэтан	13,2	1,2-Дифенилпропан	6,6
Тяжелый остаток	42,5	1,1-Дифенилпропан	4,9
		Алкилиндан	6,0
		Алкилдифенилпропан	9,1
		Тяжелый остаток	31,0

Кубовый остаток ректификации этилбензола (изопропилбензола) представляет собой маслянистый или смолообразный продукт ($\rho = (0,9 \pm 0,5) \text{ г/см}^3$) темно-коричневого цвета, обладает резким специфическим запахом, токсичен и, как видно из приведенных данных, имеет сложный состав. В нем присутствует ряд неидентифицированных соединений и не совсем ясен состав тяжелого остатка. Наиболее вероятно, что тяжелый остаток – смесь низкомолекулярных полимеров на основе этилена (пропилена), образующихся при алкилировании бензола соответствующим олефином в присутствии катализатора Фриделя – Крафтса. В состав полимерных продуктов могут входить и производные ароматических углеводородов.

Различие в технологии получения кубовых остатков производства алкилароматических углеводородов и, следовательно, их составов создает значительные трудности в поиске путей наиболее рационального использования этих побочных продуктов.

Полиалкилбензольная смола применяется в настоящее время в качестве сырья для установок пиролиза и сжигается для получения водяного пара. Специальной подготовки перед использованием отхода не требуется. Выбор направления применения отхода диктуется наличием установок пиролиза тяжелого сырья на нефтеперерабатывающих предприятиях, в составе которых (или в непосредственной близости) создаются и установки получения этилбензола. При отсутствии таковых в производстве этилбензола предусматриваются установки сжигания полиалкилбензольной смолы для получения водяного пара.

Кубовый остаток ректификации моноалкилбензола, состоящий главным образом из ди- и триалкилбензолов с алкилами C_{11} – C_{13} с примесью моно- и тетраалкилбензолов и имеющий температуру

кипения более 250°C при 101,3 кПа, может использоваться в качестве термостойкой жидкости, например теплоносителя, который целесообразно стабилизировать известными антиоксидантами, применяемыми для стабилизации масел и полиалкенов.

Известен ряд способов переработки кубового остатка с целью получения этилбензола и других ценных продуктов. В их основу положена реакция переалкилирования полиалкилароматических углеводородов, содержащихся в кубовом остатке по схеме



Для достижения высокой эффективности процесс осуществляют либо в высокотемпературном режиме в присутствии катализаторного комплекса, либо с использованием свежего хлорида алюминия и 5–10-кратного количества бензола.

Особый интерес представляют процессы, которые позволяют использовать алкилароматические углеводороды до момента попадания их в кубовый остаток, т. е. на отдельных стадиях алкилирования. Так, для снижения количества кубового остатка в производстве изопропилбензола наиболее целесообразным считается раздельное проведение реакций алкилирования и переалкилирования, что достигается извлечением возвратных полиалкилбензолов из потока, поступающего на алкилирование, и подачей их на стадию переалкилирования вместе с реакционной массой из алкилятора.

Предложены способы химической переработки толуола – побочного продукта алкилирования бензола – путем гидродеалкилирования толуола в бензол, диспропорционирования толуола в бензол и ксилолы, окисления толуола в бензойную кислоту и затем в фенол и терефталевую кислоту, хлорирования толуола.

3.6.2. Применение побочных продуктов производства стирола. В производстве стирола дегидрированием этилбензола и при комбинированном получении стирола и α -метилстирола совместным дегидрированием смеси алкилбензолов на стадии ректификации образуются кубовые остатки, которые сжигают или перерабатывают совместно с пиролизной смолой. Состав кубовых остатков ректификации стирола в значительной степени определяется технологическим оформлением процесса и применяемыми ингибиторами. Основными компонентами, входящими в состав кубовых остатков, являются полимеры, продукты уплотнения,

образующиеся при высокотемпературном дегидрировании, а также остаточные мономеры – стирол и α -метилстирол. Усредненный состав кубовых остатков следующий (мас. %):

Стирол	22,40	Фенантрен	3,10
α -Метилстирол	7,10	Полистирол	45,20
Дибензил	2,77	Остаток	2,53
1-Фенил-3- <i>трет</i> - бутилциклогексан	2,68		

В зависимости от условий фракционирования печного масла содержание стирола в кубовых остатках ректификации может изменяться от 10 до 50%, а полистирола – от 15 до 70%.

Выход кубовых остатков составляет 25–50 кг на 1 т получаемого мономера, что соответствует образованию 3–5 тыс. т отходов в год на современном агрегате по производству стирола мощностью 125 тыс. т/год.

Только 53,2% всей массы современных кубовых остатков ректификации стирола могут быть использованы для производства лака. Для решения проблемы утилизации кубовых остатков и создания безотходного производства стирола необходимо изыскание новых путей переработки кубовых остатков, учитывающих низкое содержание в них остаточного стирола.

Так, например, предложено перерабатывать кубовые остатки термическим разложением на мономеры. В табл. 15 приведен состав продуктов термодеструкции кубовых остатков ректификации при совместном производстве стирола и α -метилстирола (объемная скорость 30%-ного раствора в толуоле – 10 ч^{-1} ; температура – 450°C).

Таблица 15

Состав продуктов термодеструкции кубовых остатков

Компонент	Состав, мас. %
Бензол	0,02
Этилбензол	0,05
Этилтолуол	0,27
Стирол	7,4
α -Метилстирол	87,6
<i>n</i> -Пропилбензол	0,13
Изопропилбензол	0,23
Смолы	4,3

Как видно из табл. 15, в данных условиях обеспечивается практически полная регенерация мономеров из кубовых остатков комбинированного производства стиролов. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к незначительному изменению состава: снижается количество α -метилстирола в продуктах деполимеризации и увеличивается содержание стирола, бензола, этил- и изопропилбензолов. Количество тяжелых смол в продуктах деструкции остается постоянным в широком интервале температур. Установлено также, что замена толуола водяным паром существенно не влияет на состав продуктов деструкции.

При термическом разложении кубовых остатков индивидуального производства стирола в аналогичных условиях удается получить до 60% стирола на превращенный отход. Предложенный способ термической деполимеризации кубовых остатков может быть использован при создании малоотходной технологии производства стирола и α -метилстирола.

Для рекуперации стирола предлагается также подвергать кубовый остаток термическому разложению при 400–500°C в присутствии катализатора – оксида меди (II), осажденного на асбесте.

Кубовый остаток ректификации стирола можно использовать для получения сополимеров с малеиновым ангидридом, которые находят применение:

– в качестве противокоррозионных покрытий. Сополимеризация малеинового ангидрида с мономерными компонентами, входящими в состав кубового остатка ректификации стирола, инициируется перекисью бензоила и протекает при 60–80°C в среде бензола и метилэтилкетона. При этом электронодонорные компоненты, такие как нафталин и олигостирол, входящие в состав кубового остатка ректификации стирола, ускоряют радикальную сополимеризацию;

– в качестве декоративно-защитных покрытий. Для синтеза используют кубовые остатки, содержащие ингибитор полимеризации стирола – гидрохинон с *n*-оксидифениламином. Полимеризацию проводят блочным способом при 180°C в течение 14–18 ч без катализатора. В настоящее время в производстве стирола применяются в качестве ингибиторов диоксим-*n*-хинон с гидрохиноном или с *n*-нитрофенолом. В этом случае полимеризацию рекомендуется проводить в присутствии хлорида металла (TiCl₃, FeCl₃,

ZnCl₂). Полученное таким образом пленкообразующее имеет удовлетворительные физико-химические показатели и пригодно для приготовления лака с хорошими декоративно-защитными свойствами.

С целью утилизации кубового остатка ректификации стирола проведено исследование по ацилированию его малеиновым ангидридом в присутствии катионных катализаторов и добавок α -метилстирола в растворе бензола. Найдено, что ацилированный кубовый остаток из растворов толуола на металлических и стеклянных подложках образует прозрачные и гладкие поликристаллы, а наличие в его составе карбоксильной группы способствует резкому повышению адгезионной способности.

На основе сополимеров кубовых остатков ректификации стирола и димерных альдегидсодержащих фракций продуктов гидроформилирования пропилена предлагается изготавливать лак «Дикорс», обладающий повышенной прочностью при ударе, твердостью, улучшенной пластичностью. Покрытия, образованные этим лаком, водостойки, выдерживают воздействие нефтепродуктов и растворов щелочей. Лак «Дикорс» рекомендуется для защиты металлических и бетонных сооружений, оборудования, трубопроводов, мелиоративных систем и других коммуникаций, для окраски дачных домиков, изгородей, гаражей. Указанный лак позволяет экономить растительное сырье, расширить ассортимент технических лаков, снизить стоимость покрытий за счет замены дорогостоящего малеинового ангидрида на продукт отходов производства и исключения дибутилфталата.

Предложен способ очистки отходящего газа процесса производства стирола из этилбензола, содержащего водород, стирол, этилбензол, толуол, от ароматических углеводородов. Для этого отходящие газы предварительно промывают этилбензолом и охлаждают с целью конденсации ароматических углеводородов, снижая их концентрацию до 0,5–10,0%, затем отходящие газы при температуре 2–52°C контактируют с углеводородной фракцией, адсорбирующей ароматические углеводороды. Получают отходящий газ с содержанием ароматических углеводородов менее 0,2%. В качестве углеводородной фракции используют тяжелый побочный продукт процесса производства стирола алкилированием бензола, содержащий дифенилэтан, полиэтилбензол, 5% которого выкипает при 316–538°C. Ароматические углеводороды,

адсорбированные углеводородной фракцией, выделяют дистилляцией при 52–149°C. Очищенный по этому методу отходящий газ содержит более 90% водорода и менее 0,05% ароматических углеводородов.

3.7. Отходы производства диеновых мономеров

3.7.1. Свойства и состав кубовых остатков ректификации бутадиена-1,3. Существует ряд промышленных способов получения бутадиена-1,3: способ Лебедева, дегидрирование бутана и бутиленов, пиролиз нефтяных фракций и др. В них очистка целевого продукта осуществляется на ректификационных колоннах, и при этом в кубах концентрируется углеводородная фракция C_5 и выше.

Бутадиеновая фракция после очистки в отмывной колонне подается насосом на ректификацию (рис. 11).

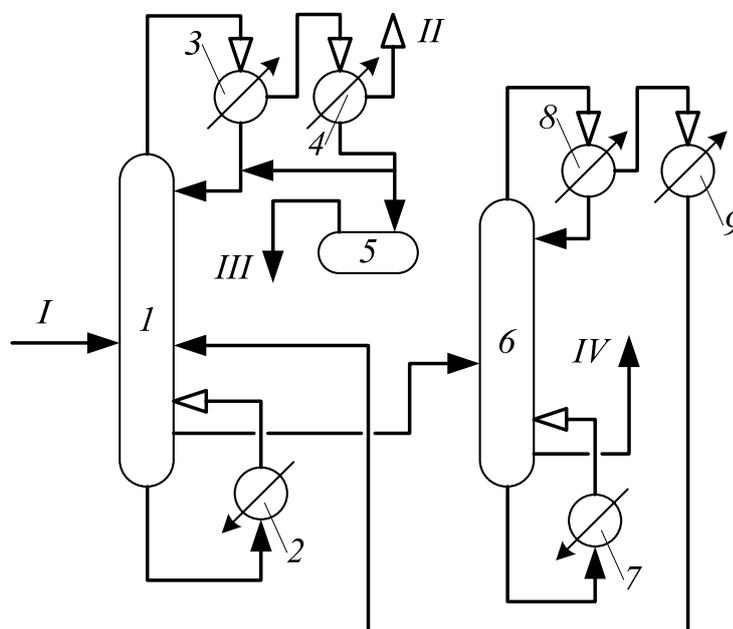


Рис. 11. Схема очистки бутадиена:

1, 6 – ректификационные колонны; 2, 7 – кипятильники;
3, 8 – дефлегматоры; 4, 9 – конденсаторы; 5 – приемник.
Потоки: I – бутадиеновая фракция; II – отходящие газы
в атмосферу; III – бутадиен на полимеризацию;
IV – кубовый остаток на переработку

В ректификационной колонне 1 бутадиен отделяется от содержащихся в нем высококипящих углеводородов. Из верхней части ректификационной колонны 1 пары бутадиена поступают в дефлегматор 3 и далее в конденсатор 4. Конденсат из дефлегматора 3 и частично из конденсатора 4 в виде флегмы возвращается на колонну 1, а бутадиен-ректификат поступает в сборник 5, откуда направляется на полимеризацию. Кубовый остаток, содержащий высококипящие продукты и еще значительные количества бутадиена-1,3, подается на дополнительную его отгонку в колонну 6, обогреваемую выносным кипятильником 7. Из верхней части колонны 6 обогащенная бутадиеном фракция после конденсации в дефлегматоре 8 и конденсаторе 9 возвращается в колонну 1, а кубовый остаток, углеводороды C₅–C₆, эфиры, амилены и другие продукты направляются на дальнейшую переработку.

В состав кубового остатка входят: фракция C₅–C₆, состоящая из изопрена, *транс*- и *цис*-пиперилена, гексадиенов; пентенов; диэтилового эфира; метилциклопентана; толуола; этилбензола и других углеводородов, общее содержание которых колеблется от 60 до 80%.

Состав непредельных соединений, входящих в кубовый остаток ректификации бутадиена, полученного по способу Лебедева, приведен в табл. 16.

Таблица 16

Состав непредельных соединений, входящих в кубовый остаток ректификации бутадиена

Компонент	Содержание, мас. %
Изопрен	5–8
<i>цис</i> -Пиперилен	2–4
<i>транс</i> -Пиперилен	4–7
Гексадиен-1,5	6–9
Гексадиен-2,4	6–9

Углеводородный состав кубового остатка в значительной степени определяется способами получения бутадиена. Примерный фракционный состав кубового остатка представлен в табл. 17.

Разделением кубового остатка на лабораторной ректификационной установке извлекли фракцию с температурой кипения менее 80°C. Среди веществ, входящих в эту фракцию, методом пре-

паративной газожидкостной хроматографии удалось идентифицировать бензол, метилэтилкетон, ацетон, 2,3-диметилбутадиен-1,3, *цис*-3-метилпентен-2, *транс*-3-метилпентен-2.

Таблица 17

Фракционный состав кубового остатка производства бутадиена-1,3

Углеводородные фракции с $t_{\text{кип}}$, °С	Содержание, мас. %	Число компонентов (по хроматограмме)
≤80,1 бензол	17,5–31,5	20
<110,6	7,0–16,0	5
110,6 толуол	20,0–30,0	1
<138,4	7,0–9,0	3
138,4 <i>n</i> -ксилол	12,0–33,0	1
>138,4	13,0–24,0	6

Кроме приведенных выше соединений, в производстве бутадиена образуются и ацетиленовые углеводороды, содержание которых в товарном бутадиене не должно превышать $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %, так как они являются сильными ядами и замедлителями процессов полимеризации. Снижение содержания ацетиленовых углеводородов в бутадиене достигается в промышленности в основном двумя способами: селективным гидрированием ацетиленовых углеводородов, содержащихся во фракции C_4 , и концентрированием ацетиленовых углеводородов в адсорбционной колонне. В обоих случаях теряется значительное количество бутадиена. Однако малое количество образующихся ацетиленовых соединений не требует выделения их в качестве конечных продуктов.

Присутствие в кубовом остатке реакционноспособных мономеров – изопрена, пиперилена, гексадиенов создает предпосылки к использованию их для получения, например, низкомолекулярных полимеров.

3.7.2. Состав побочных продуктов синтеза изопрена.

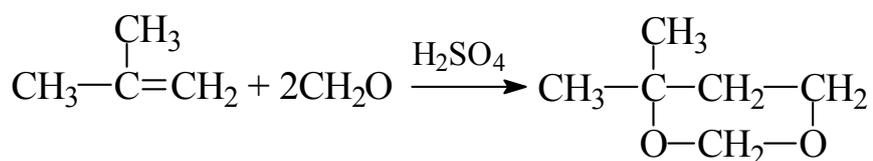
Изопрену как исходному мономеру в синтезе каучуков отводится одно из ведущих мест.

Известно много способов получения изопрена. Наибольшее распространение получили следующие: из изобутилена и формальдегида; каталитическое дегидрирование изопентана; каталитическое дегидрирование изоамиленов; димеризация пропилена

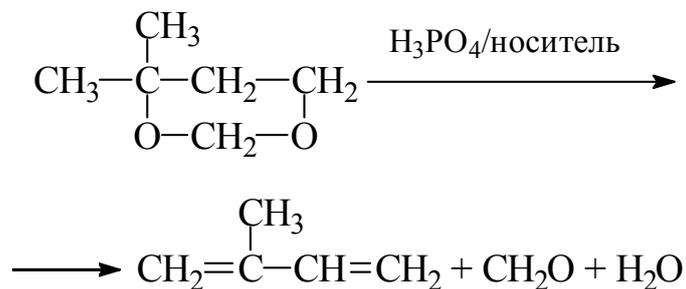
с последующей деметанизацией метилпентенов; из ацетона и ацетилену.

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида в настоящее время широко применяется в промышленном масштабе. Процесс при этом может осуществляться как в одну, так и в две стадии.

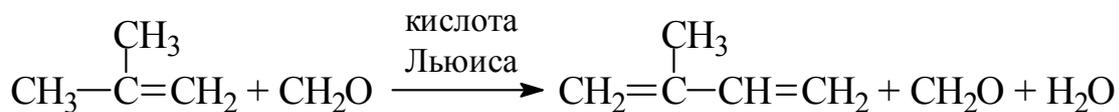
При двухстадийном процессе на первой стадии проводят конденсацию изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3 (в жидкой фазе, при 70–80°C, 1,5 МПа):



На второй стадии происходит отщепление воды и формальдегида от 4,4-диметилдиоксана-1,3 с образованием изопрена (в паровой фазе, при 250–400°C):



Одностадийный синтез изопрена осуществляют по следующей схеме (в жидкой фазе, при 150–160°C, 3 МПа):



Изопрен, полученный такими способами, имеет высокую степень чистоты (99,5%) и не содержит пентадиен. При получении диоксана образуется значительное количество высококипящих побочных продуктов, которые распределяются между масляным и водным слоями. Их физико-химические свойства приведены в табл. 18 (см. на с. 100).

Выход этих высококипящих побочных продуктов достигает 220 кг/т 4,4-диметилдиоксана-1,3.

Процесс переработки высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена условно можно разбить на ряд стадий (рис. 12).

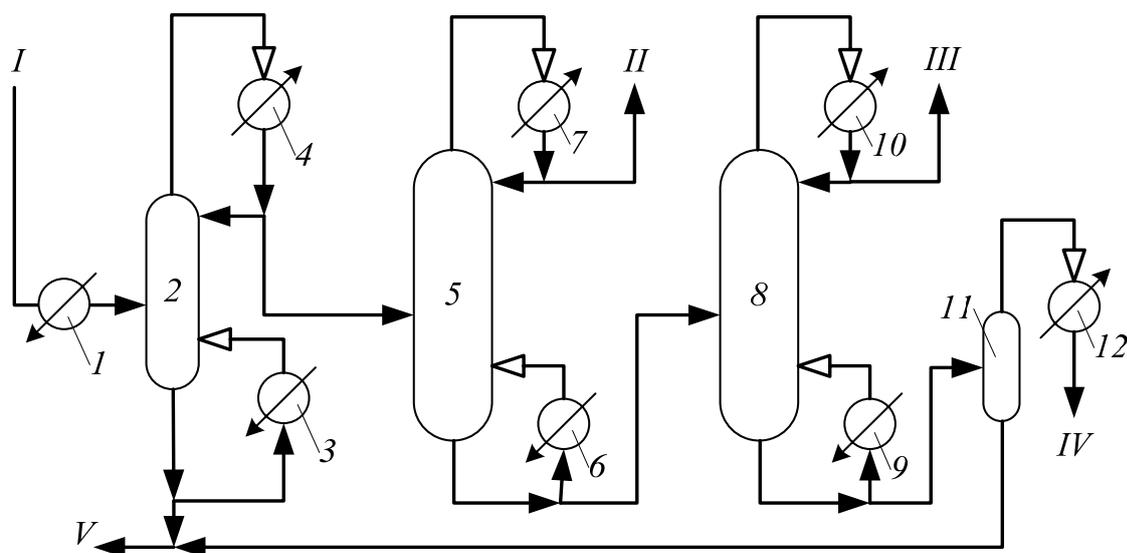


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема установки ректификации:
 1 – подогреватель; 2, 5, 8 – ректификационные колонны;
 3, 6, 9 – кипятильники; 4, 7, 10, 12 – конденсаторы; 11 – испаритель.
 Потoki: I – высококипящие побочные продукты синтеза изопрена;
 II – диольная фракция; III – эфиры диоксановых спиртов; IV – диоксановые спирты; V – тяжелый кубовый продукт

На первой стадии процесса предусматривается отделение широкой фракции, содержащей диоксановые спирты, от тяжелого кубового остатка. Выделение широкой фракции из высококипящих побочных продуктов масляного (или водного) слоя осуществляют на колонне 2, в которую побочные продукты подаются через подогреватель 1. Из верхней части колонны 2, обогреваемой выносным кипятильником 3, пары широкой фракции поступают в конденсатор 4. Часть конденсата в качестве флегмы возвращают в колонну 2, а часть подается в колонну 5, обогреваемую выносным кипятильником 6. В колонне 5 из широкой фракции выделяют эфиры диоксановых спиртов (или диольную фракцию), отбирают их из верхней части колонны 5, конденсируют в аппарате 7. Из кубовой части колонны 5 углеводородную фракцию подают в колонну 8 для выделения фракции эфиров диоксановых спиртов (или диольной фракции). Колонну 8 обогревают выносным кипятильником 9. Пары этой фракции конденсируют в аппарате 10. Кубовую жидкость колонны 8 направляют в испаритель 11, где выделяют фракцию диоксановых спиртов, пары которой конденсируют в теплообменнике 12, и конденсат собирают в емкость. Тяжелый кубовый продукт из испарителя 11 объединяют с кубовой частью колонны 2.

Таблица 18

Физико-химические свойства высококипящих побочных продуктов

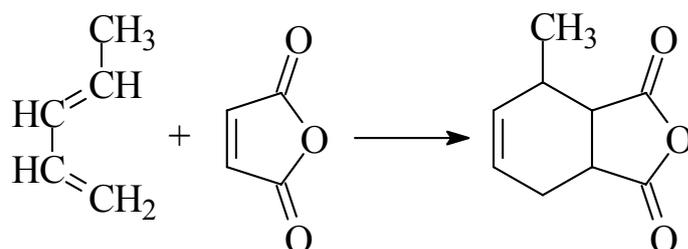
Фракция	Молекулярная масса	Пределы выкипания при атмосферном давлении, °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Средняя теплоемкость (25–90°С), Дж/(г·°С)	Температура, °С		
						вспышки	воспламенения	само-воспламенения
Высокипящие побочные продукты масляного слоя								
Эфиры метилбутандиола	138	130–185	0,975	1,435	2,11	74	81	–
Эфиры диоксановых спиртов	145	185–240	0,998	1,446	1,87–2,04	90	96	–
Диоксановые спирты	150	240–260	1,063	1,456	1,76	115	127	325
Тяжелый кубовый продукт	196	260–370	1,070	1,467	1,86	128	140	325
Высокипящие побочные продукты водного слоя								
Преддиольная	120	133–199	1,032	1,456	–	–	–	–
Диольная	105	199–205	0,990	1,444	–	–	–	–
Диоксановые спирты	147	205–260	1,098	1,463	–	–	–	–

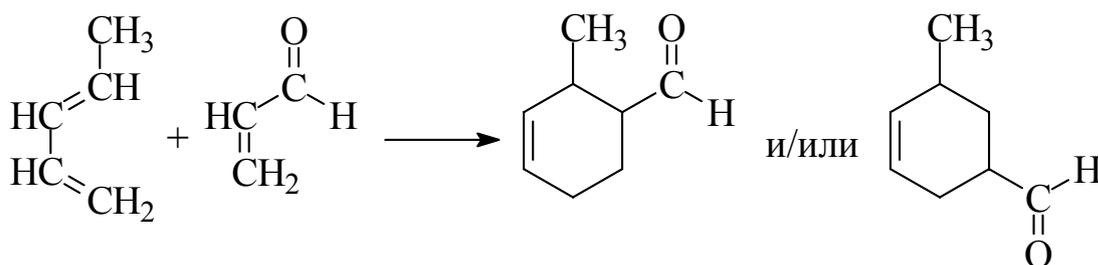
Строение и свойства побочных продуктов, образующихся в процессе получения изопрена через 4,4-диметилдиоксан-1,3, подробно изучены. В настоящее время ведутся работы по подбору катализатора разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3.

Гидролиз 4,4-диметилдиоксана-1,3 в присутствии кислотных катализаторов приводит к образованию 3-метилбутандиола-1,3, который наряду с ненасыщенными спиртами и другими гликолями, присутствующими в высококипящих побочных продуктах, представляет интерес как реагент в органическом синтезе. Фракция диоксановых спиртов может быть использована в качестве эффективного растворителя лаков, нитроцеллюлозы. Гидролизом и алкоголизом диоксановых производных высококипящих побочных продуктов получены полигидроксильированные продукты, которые можно применять в качестве растворителей, пластификаторов, тормозных жидкостей и антифризов.

При производстве изопрена в качестве отхода получают пипериленовую фракцию, которая является одним из самых многотоннажных отходов (0,1 т/т изопрена). Годовые ресурсы по пипериленовой фракции составляют около 110 тыс. т/год. Однако только около 20 тыс. т/год используют в производстве жидкого каучука (заменителя олифы), а остальное количество экспортируется либо сжигается. Поэтому вопрос использования пипериленовой фракции до настоящего времени остается открытым.

Перспективным направлением утилизации пиперилена является реакция Дильса – Альдера. Однако *цис*-пиперилен не вступает в диеновые конденсации или вступает с большим трудом, а *транс*-пиперилен легко конденсируется с различными диенофилами. Диеновый синтез протекает по классической схеме с высоким выходом аддуктов. Примерами таких синтезов служат реакции пиперилена с малеиновым ангидридом, акриловыми мономерами и др.:





Полученные аддукты могут найти применение в клеевых композициях, для улучшения адгезионных свойств и др.

Расщепление высококипящих продуктов кубовых остатков может быть использовано для получения дополнительных количеств изопрена, изобутилена и формальдегида. Оптимальный температурный режим расщепления при применении катализатора типа КАС-3 составляет 450–475°C, а при использовании твердого катализатора, состоящего из оксида алюминия и фосфата кальция, – 315–360°C.

В оптимальных условиях суммарный выход изопрена, изобутилена и формальдегида достигает 57% (16,5; 29,5 и 11,0 мас. % соответственно) от массы органического вещества исходной смеси. За счет каталитического разложения побочных продуктов синтеза изопрена выход изопрена может быть увеличен на 8–10%.

Перспективным направлением является использование высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена (температура кипения – 250–380°C, температура вспышки – 128–155°C, кислотное число 0,3–0,6 мг КОН/г) в качестве пластификаторов резиновых смесей на основе бутадиеннитрильных каучуков. При этом отмечено повышение теплостойкости и динамической выносливости вулканизатов.

Еще одним из направлений использования кубовых остатков процесса очистки изопрена, представляющих собой смолу с температурой размягчения 30–60°C (содержащую 35–70 мас. % фульвена и продуктов его полимеризации), является его применение для модификации бутадиенстирольного пленкообразующего. При этом снижается токсичность целевого продукта и улучшаются свойства получаемых покрытий.

Наряду с этим анализ имеющихся литературных данных показывает, что полный состав побочных продуктов, образующихся в производстве изопрена, до настоящего времени не известен. Это создает определенные трудности в поиске путей наиболее перспективного использования этих отходов.

3.8. Отходы производства ϵ -капролактама

ϵ -Капролактама – один из наиболее востребованных на рынке и широко используемых химических продуктов, так как он является исходным веществом для производства крупнотоннажного полимера – поликапроамида.

Производство ϵ -капролактама – сложный процесс, состоящий из множества стадий, причем на большинстве из них, помимо целевых полупродуктов и продукта, образуются побочные вещества и отходы (рис. 13).

В процессе окисления циклогексана в циклогексанон, оксимирования циклогексанона в циклогексаноноксим, перегруппировки последнего в ϵ -капролактама образуется более 50 примесных соединений: спирты, кетоны, амины, нитрилы, основания Шиффа, соли аммония. Суммарное содержание их в продукте невелико (0,05–0,15 мол. %), но они сильно влияют на процесс полимеризации ϵ -капролактама. Для уменьшения содержания примесей дистилляцию капролактама-сырца осуществляют в присутствии 25%-ного раствора щелочи (из расчета 3–80 ммоль NaOH на 1 кг ϵ -капролактама в зависимости от кислотности продукта).

Щелочь в основном связывает продукт гидролиза ϵ -капролактама – ϵ -аминокапроновую кислоту в нелетучую соль:



Кроме того, щелочь при температуре 80–100°C способна разлагать гидроксамовую кислоту ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CONHOH}$), образуящуюся на стадии перегруппировки, до гидроксиламина, аммиака и воды.

В процессе дистилляции капролактама-сырца образуется около 100 кг кубового продукта на 1 т товарного ϵ -капролактама. При этом кубовый продукт содержит до 98% ϵ -капролактама. С целью квалифицированного использования этого отхода предложено перерабатывать его в адипиновую кислоту, т. е. в продукт, по уровню потребления и стоимости не уступающий ϵ -капролактаму. Основным потребителем адипиновой кислоты является производство полимеров и пластификаторов ПВХ-композиций.

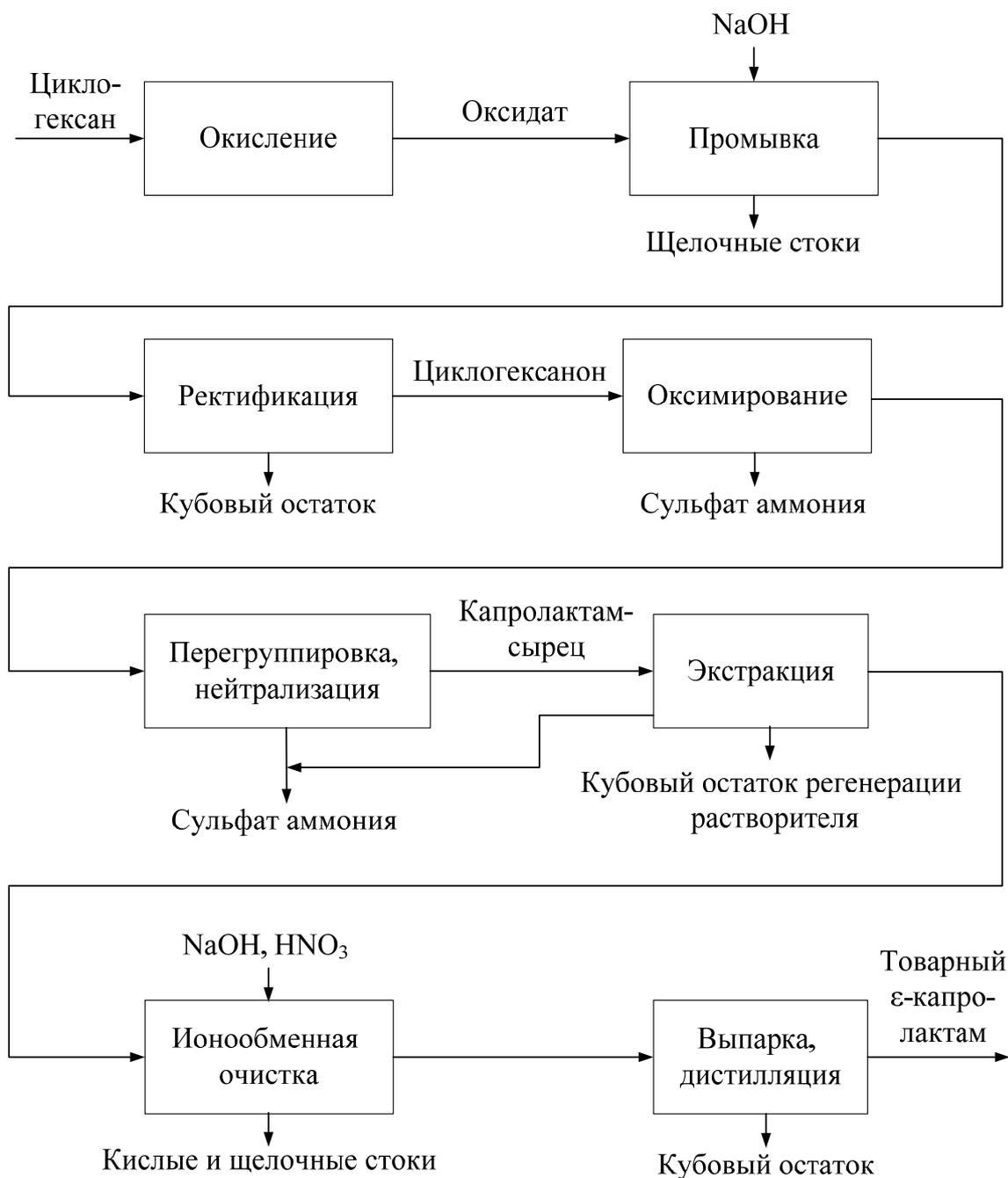
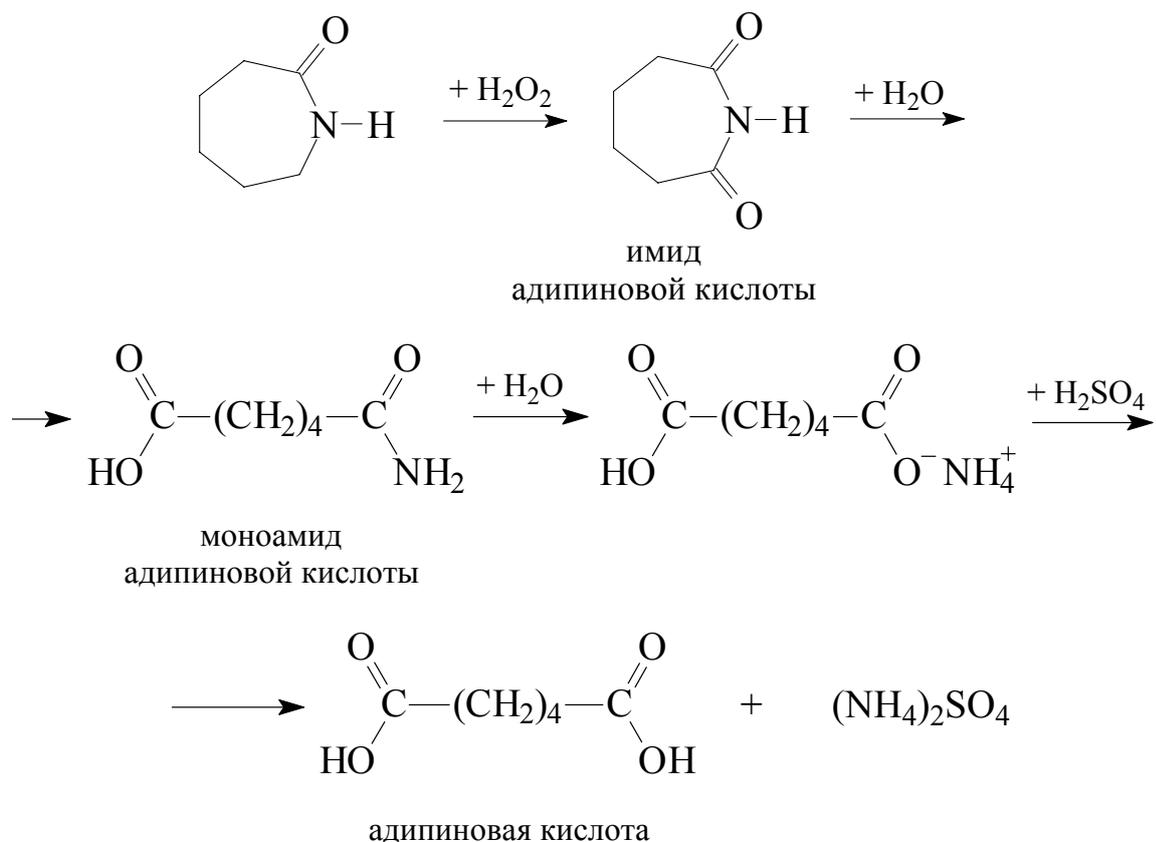
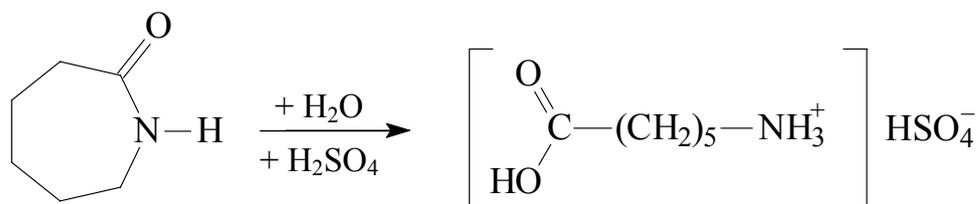


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема получения ϵ -капролактама

Для получения адипиновой кислоты кубовый продукт дистилляции капролактама и 30%-ный пероксид водорода в соотношении 1 : 1 загружают в реактор, перемешивают до полного растворения и к полученному раствору при температуре 98–100°C добавляют 96%-ную серную кислоту. Химические превращения протекают по следующей схеме:



Одновременно может протекать побочная реакция гидролиза ϵ -капролактама:



Реакционную смесь по окончании реакции подкисляют концентрированной серной кислотой и охлаждают до 5°C . Выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой, сушат при температуре $85\text{--}90^\circ\text{C}$. Выход адипиновой кислоты составляет $75\text{--}81\%$ при степени конверсии ϵ -капролактама $94\text{--}96\%$.

Принципиальная схема получения адипиновой кислоты представлена на рис. 14. Количество стоков, содержащих не более $5 \text{ мас. } \%$ органических соединений, составляет $0,16 \text{ т}$ на 1 т адипиновой кислоты.

В настоящее время одним из основных методов утилизации большинства опасных органических отходов является сжигание.

При этом образуется ряд вредных веществ: монооксид углерода, оксиды азота, серы, продукты термического распада и недожига органических соединений, которые следует улавливать из отходящих газов. Поэтому при выборе метода переработки отходов надо учитывать долгосрочные затраты и потенциальные возможности снижения в перспективе утечки загрязнений в окружающую среду.

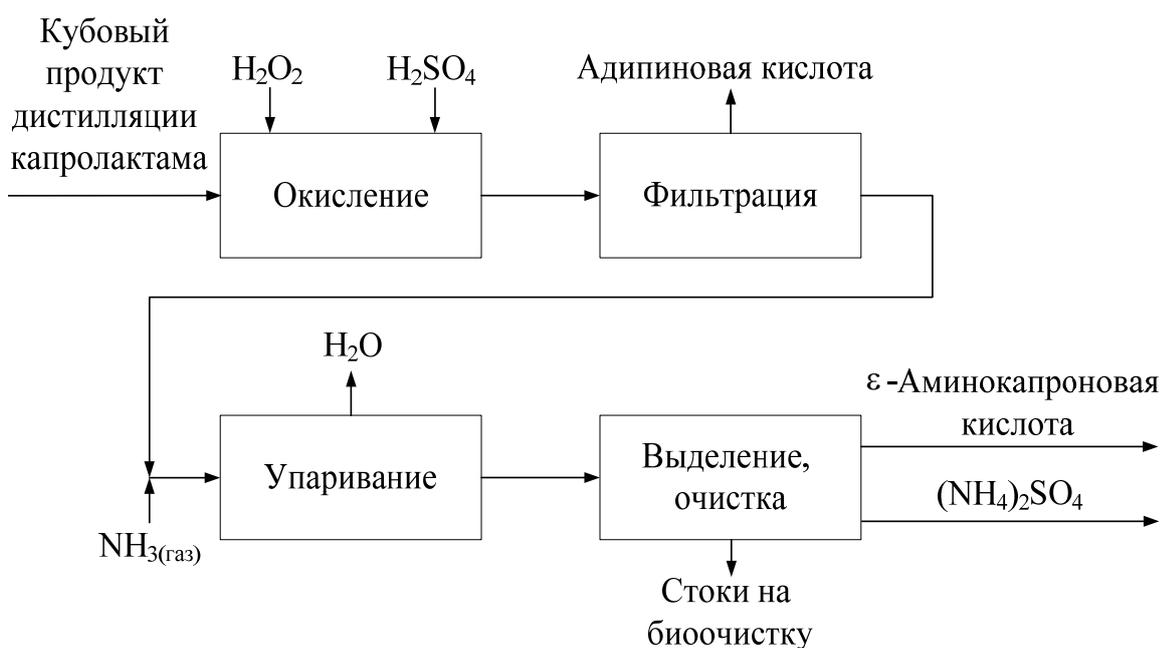


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема получения адипиновой кислоты

На производствах капролактама в среднем образуется до 10 м^3 в сутки смоляного потока, содержащего 30–60 мас. % ϵ -капролактама, 2–10 мас. % сульфата аммония, а также 30–60 мас. % воды и водорастворимых смол. Обычно такой сток подвергают термическому обезвреживанию в зоне огневого факела ($900\text{--}1200^\circ\text{C}$). При этом в атмосферу выбрасываются большие объемы газов, содержащих оксиды азота, и уничтожается ценный продукт – ϵ -капролактама.

Известные методы химического разложения сульфата аммония в реальных условиях малоприменимы, так как либо их проводят при высокой температуре, либо используют окислители в условиях, при которых происходит разложение ϵ -капролактама. Поэтому было предложено сначала выделять сульфат аммония методом осаждения его из водного раствора неэлектролитом (ацетон

или спирты C_1-C_3) при температуре $20^\circ C$ (табл. 19). Это позволяет снизить содержание сульфата аммония в стоке в 10 раз. Далее кристаллы сульфата аммония отделяют от растворителя центрифугированием, растворитель регенерируют методом перегонки под вакуумом (15–20 мм рт. ст.) и возвращают в процесс.

Таблица 19

Состав стока до и после обработки трехкратным количеством ацетона

Компонент	Содержание в стоке, мас. %	
	до обработки	после обработки
ϵ -Капролактама	37,0	40,2
Сульфат аммония	8,7	0,9
Вода и водорастворимые смолы	54,3	58,9

После осаждения сульфата аммония выделение ϵ -капролактама осуществляют методом трехступенчатой экстракции. В качестве экстрагента используют ацетон, бензол или циклогексан. Объемное соотношение экстрагент : сток – 2 : 1, температура – $50^\circ C$. Экстракт упаривают под вакуумом, при этом кристаллизуется ϵ -капролактама, который отфильтровывают.

ϵ -Капролактама, выделяемый из сжигаемых стоков, по показателям качества не уступает ϵ -капролактаму, получаемому из кубовых остатков дистилляции.

4. ПИРОЛИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.1. Источники образования и состав твердых органических отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность включает значительное число подотраслей, тесно связанных между собой, но отличающихся характером основных технологических процессов, способами переработки сырья и видами выпускаемой продукции. Эти различия в большой степени сказываются на составе и свойствах твердых отходов и на соотношении органических и неорганических частей твердых отходов, образующихся на предприятиях.

Для обезвреживания твердых отходов могут быть применены методы сжигания на специально оборудованных установках. Для сжигания твердых отходов разработаны различные типы печей и специальные системы, предусматривающие утилизацию тепла отходящих газов. Однако сжигание отходов, особенно загрязненных химически вредными веществами, связано с проблемой защиты соответствующего оборудования от коррозии и необходимостью очистки токсичных газовых выбросов. Кроме того, сжигание отходов на имеющихся в настоящее время установках – довольно дорогостоящий процесс. Так, сжигание с получением электроэнергии обходится в 3,5 раза дороже захоронения.

Альтернативой сжиганию является пиролиз органической части твердых отходов – один из наиболее перспективных методов переработки. При использовании пиролиза резко снижается объем газовых выбросов и содержание в них токсичных компонентов. Кроме того, появляется возможность утилизации потенциальных

энергетических и материальных ресурсов путем получения из отходов топливных и других вторичных продуктов.

Пиролизу целесообразно подвергать неиспользуемые отходы, содержащие в основном органические вещества.

К твердым *отходам основных производств*, содержащим преимущественно органические вещества, относятся:

– в нефтеперерабатывающей промышленности – отходы битумного производства, содержащие около 40% битума, 20% бумаги и до 40% песка;

– в промышленности нефтехимического синтеза – отходы производства полимеров, представляющие собой некондиционные полимерные материалы;

– в промышленности синтетического каучука – обрывки и кройка каучуков;

– в резиновой промышленности – вулканизированные и невулканизированные резиновые, резиноканевые, резинометаллические, а также текстильные отходы.

В целом по отрасли больше всего твердых органических отходов образуется на предприятиях резиновой промышленности. Эти отходы (за исключением резинометаллических) частично повторно используются при производстве основной продукции или применяются для изготовления изделий широкого потребления. Средний уровень их использования составляет около 30%. Большая же часть отходов вывозится на свалку или сжигается.

Основными твердыми органическими *отходами производственного потребления* являются: отработанная деревянная насадка скрубберов; отработанные активные угли; деревянная, бумажная и пластмассовая тара и упаковка; используемые в производстве изношенные изделия из резины и пластмасс, ветошь и прочие текстильные материалы. Органические материалы легко могут быть выделены из общей массы отходов производственного потребления.

Отходы хозяйственно-бытовой деятельности предприятий представляют собой смесь бытового и строительного мусора, органическими компонентами которых являются древесина, бумага, картон, текстиль, резина, пластмассы.

Морфологический состав органической части твердых отходов предприятий приведен в табл. 20, где для сравнения представлены также усредненные данные по составу некомпостируемых бытовых отходов завода переработки бытовых отходов.

На каждом отдельном предприятии отрасли образуется сравнительно немного органических твердых отходов, поэтому может оказаться целесообразной централизованная переработка отходов всех предприятий, входящих в состав многоотраслевого территориально-производственного комплекса, на одной или нескольких достаточно мощных пиролизных установках. Может быть объединена переработка производственных отходов и городского мусора. При такой объединенной переработке различия в составе отходов отдельных предприятий, по-видимому, существенно не скажутся на конечных результатах пиролиза.

Таблица 20

Морфологические свойства органической части твердых отходов

Компоненты	Отходы		
	нефте-химического комбината	предприятия резиновой промышленности	некомпостируемые бытовые*
Древесина	50	25	15,9
Бумага	8	3	–
Текстиль	4	3	45,3
Пластмассы	4	1	9,4
Резина	4	56	13,6
Кожа	1	1	–
Технический углерод	–	4	–
Битум, активный уголь, кокс после чистки аппаратуры	11	–	–
Неорганические включения	18	7	15,8
<i>Итого</i>	100	100	100,0

* Некомпостируемые бытовые отходы представляют собой остаток биотермической переработки бытовых отходов, в результате которой входящие в состав бытового мусора пищевые отходы и бумага превращаются в органическое удобрение – компост, а остальные компоненты обеззараживаются.

Большое количество твердых органических отходов образуется в сфере промышленного и бытового *потребления готовой продукции* предприятий отрасли – в основном это изношенные изделия из резины и пластмасс.

4.2. Особенности термического разложения твердых органических отходов

Древесина, бумага и текстиль состоят в основном из целлюлозы. Содержание целлюлозы в древесине и текстиле достигает соответственно до 60 и 90%, а бумага почти целиком состоит из нее. Целлюлоза (эмпирическая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$) является высокомолекулярным полисахаридом, содержащим глюкозные остатки, соединенные между собой гликозидными связями. Термическая деструкция таких соединений сопровождается дегидратацией и последующим разрывом углерод-кислородных связей. Поэтому при пиролизе древесины, бумаги и текстиля или отходов, состоящих преимущественно из материалов, содержащих целлюлозу, образуется значительное количество летучих продуктов. При этом газообразные продукты содержат 10–50% оксида и диоксида углерода, а в составе конденсирующихся фракций, помимо смолы и воды, образуется ацетальдегид; муравьиная и уксусная кислоты; фурфурол и его производные; другие водорастворимые соединения.

Резина представляет собой преимущественно углеводородный материал. Состав резиновых смесей характеризуется большим разнообразием. Наряду с основными компонентами – каучуками – резиновые смеси включают и другие соединения: наполнители (среди которых главная роль принадлежит техническому углероду), вулканизирующие вещества, ускорители и активаторы вулканизации, противостарители, мягчители и др. Ряд ингредиентов смесей не просто физически связан с каучуками, но и образует с ними химические соединения. Так, при вулканизации серой между макромолекулами вулканизата образуются дисульфидные связи. Смесь технического углерода с каучуком даже до вулканизации невозможно разделить с помощью растворителей, что свидетельствует о наличии химической связи. Учитывая сложность состава резины, трудно с достаточной определенностью описать механизм ее термического разложения. Исходя из общих соображений, полагают, что выход твердого продукта пиролиза в основном определяется количеством наполнителей и нелетучих неорганических компонентов в исходной резине, а летучие продукты образуются в результате деполимеризации каучуков и термических превращений других органических составляющих.

Несмотря на различия в химической природе содержащих целлюлозу материалов и резины, в процессе их термического разложения наблюдаются некоторые общие закономерности. Разложение всех этих материалов характеризуется небольшим экзотермическим эффектом, проявляющимся при быстром нагревании. Медленное нагревание сопровождается равномерным выделением летучих продуктов, и при этом избыточное тепло экзотермического процесса удаляется с парогазовой смесью, не оказывая заметного влияния на температурный режим внутри реакционного аппарата.

Рассматриваемые материалы характеризуются разными предельными значениями выхода летучих продуктов и различной интенсивностью их выделения при нагревании. Так, при нагреве до 300°C из текстиля выделяется более 60%, из древесины и бумаги около 50%, а из резины только 20% летучих продуктов. Тем не менее выделение летучих продуктов из древесины, текстиля и резины в основном завершается при одной и той же температуре – 500°C. Дальнейшее повышение температуры существенного влияния на конечный результат процесса не оказывает. Некоторое увеличение выхода жидких продуктов и газа происходит за счет снижения выхода твердого остатка, который при температуре выше 500°C подвергается прокалке. Об этом свидетельствуют и данные по составу газа, в котором с повышением температуры возрастает содержание водорода и метана.

Термическое разложение *пластических масс и полимеров*, используемых для их производства (в основном полиэтилена, полипропилена, полистирола и поливинилхлорида), имеет свои характерные особенности. Все эти полимеры разлагаются с образованием большого количества летучих продуктов при небольшом выходе или даже полном отсутствии твердого остатка. При нагреве полиолефинов и полистирола до 450–500°C и непрерывном удалении из реакционной зоны летучих продуктов образуется более 90% жидких углеводородов и до 6% газа. В продуктах разложения поливинилхлорида значительную часть (56–58% от массы исходного полимера) составляет хлористый водород. При этом разложение поливинилхлорида протекает в две стадии: до 350°C происходит интенсивное дегидрохлорирование, а выше 400°C начинается разложение углеводородной части полимера. В результате разложения образуется 24–29% жидких углеводородов, около

6% газа и 9–12% (значительно больше, чем при пиролизе полиолефинов и полистирола) карбонизованного остатка.

Древесина, бумага, текстиль, резина и пластмассы составляют основную массу отходов любого происхождения. В отходах нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий присутствуют, кроме того, такие компоненты, как битум, отработанный активный уголь, кокс после чистки аппаратуры. В процессе термической переработки суммарных отходов они будут подвергаться коксованию и прокалке, увеличивая общий выход твердых углеродистых продуктов. Выход кокса из битума достигает 40–50%, причем в нефтяном коксе, полученном при 500°C, выход летучих соединений составляет 5–13%, а в результате дополнительной выдержки при той же или более высокой температуре эта величина снижается.

При пиролизе смешанных отходов выход и состав продуктов определяются содержанием в смеси отдельных компонентов (табл. 21).

Таблица 21

**Некоторые показатели процесса разложения
отдельных компонентов твердых отходов**

Показатели	Термическое разложение											
	древесины				текстиля				резины			
	400	500	600	700	400	500	600	700	400	500	600	700
Выход продуктов разложения, мас. %:												
– газ	15,6	17,5	18,5	21,0	17,6	18,9	19,1	19,4	5,0	7,1	7,5	8,0
– жидкие продукты	43,8	47,1	50,8	50,5	50,0	51,4	54,0	55,4	32,0	47,8	50,6	52,6
– остаток	40,0	34,5	30,0	27,5	31,2	28,3	25,9	24,1	61,5	43,9	40,9	38,6
– потери	0,6	0,9	1,2	1,0	1,2	1,4	1,0	1,1	1,5	1,2	1,0	0,8
Состав газа разложения, об. %:												
– алкены C ₂ –C ₅	2,5	2,8	2,2	1,8	0,8	2,3	1,5	1,5	28,5	26,0	15,0	7,7
– метан	14,4	21,5	23,3	23,7	4,6	20,7	25,3	28,8	3,2	20,3	27,3	35,9
– алканы C ₂ –C ₅	2,4	3,1	3,0	2,4	1,1	5,0	3,4	2,6	17,7	23,4	18,4	12,8
– водород	2,4	3,3	12,3	22,0	2,1	9,1	19,8	29,6	9,1	13,5	35,1	29,8
– оксид углерода	34,1	31,3	28,4	24,8	36,2	24,1	20,6	17,0	1,2	2,4	1,0	0,8
– диоксид углерода	44,2	38,0	30,8	25,3	55,2	38,8	29,4	20,5	40,3	14,4	3,2	3,0

Окончание табл. 21

Показатели	Термическое разложение											
	древесины				текстиля				резины			
	400	500	600	700	400	500	600	700	400	500	600	700
Характеристика твердого остатка:												
– выход летучих, мас. %	27,8	26,4	15,8	8,7	19,9	8,5	6,1	3,3	12,4	1,9	1,7	1,4
– элементный состав, мас. %:												
углерод	80,4	87,2	93,5	96,7	82,0	89,8	94,4	95,9	90,4	95,2	95,5	96,5
водород	4,30	3,35	2,31	1,44	3,87	2,51	1,82	1,33	2,73	1,94	1,66	1,18
сера, кислород и азот (по разности)	15,2	9,42	4,11	1,79	14,1	7,60	3,72	2,77	6,82	2,79	2,76	2,23

Термическое разложение отходов может проводиться при режиме, обеспечивающем либо получение газа и твердого остатка при минимальном выходе или даже полном отсутствии смолы, либо получение смолы в качестве одного из целевых продуктов.

Минимальной температурой пиролиза, очевидно, следует считать 500°C. В условиях постепенного нагрева и быстрой эвакуации парогазовой смеси из реактора при этой температуре достигается максимальный или близкий к максимальному выход жидких продуктов. Для увеличения выхода газа и твердых углеродистых продуктов необходимо обеспечить условия для вторичных превращений парогазовых продуктов первичного разложения.

4.3. Характеристика продуктов пиролиза и направления использования

Газообразные продукты. При прочих одинаковых условиях химическая природа исходных отходов оказывает определяющее влияние на выход и состав продуктов пиролиза и, в частности, газа. Из материалов целлюлозного происхождения образуется газ с высоким содержанием окиси и двуокиси углерода, а газ пиролиза резины состоит преимущественно из углеводородов и водорода. На состав газа значительно влияет способ проведения процесса и, в первую очередь, наличие в пиролизной системе окислительных агентов и инертных разбавителей.

Газы пиролиза обычно используются в качестве топлива в самом процессе. Избыток газа может применяться для получения пара или горячей воды на месте производства, а также отпущаться потребителям в качестве основного топлива взамен природного газа или мазута.

Жидкие продукты. Жидкие продукты (смолы), получаемые в результате термообработки различных отходов, существенно отличаются по составу и основным физико-химическим показателям. В то время как при пиролизе синтетических материалов образуются углеводородные продукты, смолы пиролиза смешанных отходов (бытовых и промышленных) характеризуются высоким содержанием кислородных соединений.

Предложения по использованию смол пиролиза изношенных шин, отходов полиолефинов и полистирола и твердых бытовых отходов сводятся в основном к применению их в качестве сравнительно низкосортного котельного топлива.

Предлагаются и другие направления применения пиролизных смол.

Проверена возможность использования смолы пиролиза изношенных шин в смеси с каменноугольной смолой в качестве связующего для брикетирования коксовой мелочи.

Рекомендуется применять фракции смолы выше 180°C из изношенных шин для производства пластификаторов, смягчителей или в качестве 10%-ной добавки к битуму для улучшения качества дорожных покрытий. При этом, однако, ничего не сообщается об использовании низкокипящих фракций, составляющих значительную часть смолы.

С повышением температуры пиролиза возрастает содержание ароматики в жидких продуктах. Смолы, получаемые в результате пиролиза полиэтилена, полипропилена и изношенных шин при 750–800°C, содержат 90–97% ароматических углеводородов. Такие смолы предлагается фракционировать с выделением бензола, толуола, нафталина и различных технических смол и масел. Подсчитано, что при переработке 1 млн. т/год отходов термопластичных материалов (полиэтилен, полипропилен и полистирол) можно получить (тыс. т/год): бензол – 150; толуол – 75; сырье для производства полимерных смол – 77,5; нафталин – 32; масла для производства технического углерода и другие технические масла – 106.

Фракционирование жидких продуктов, по-видимому, целесообразно, если получение их осуществляется на достаточно мощных пиролизных установках, а использование может быть обеспечено на месте производства. Это, возможно, например, если пиролизная установка входит в состав нефтехимического комплекса. Получение мономеров и полупродуктов на единичных установках небольшой мощности экономически не оправдано.

В составе жидких продуктов пиролиза наряду со смолой образуется и вода, количество которой зависит от состава исходных твердых отходов. При пиролизе изношенных шин образуется 3,0–4,5%, а из сухих бытовых отходов – 10–13% воды. Эта вода содержит значительное количество органики (100 г/л по ХПК) и должна обезвреживаться с использованием биологических или термических методов.

Твердые продукты. При термообработке твердых отходов образуется обугленный остаток, содержание органических и минеральных компонентов в котором зависит от состава отходов и способа переработки.

В процессах высокотемпературной переработки смешанных отходов путем пиролиза с газификацией на воздушном или кислородном дутье твердый остаток образуется в виде инертного шлака. О возможностях применения этого материала не сообщается. По аналогии с золой от сжигания городского мусора он, по-видимому, может использоваться после соответствующей обработки в качестве заполнителя в легких бетонах.

При пиролизе смешанных отходов в инертной среде содержание углерода в твердом остатке будет тем больше, чем меньше неорганических включений в исходном сырье. Однако даже при переработке отходов, из которых предварительно удалено основное количество минеральных составляющих, образуется твердый остаток с высокой зольностью. Так, в результате пиролиза городских отходов получают твердый остаток примерного состава (мас. %): углерод – 48,8; водород – 3,3; азот – 1,1; сера – 0,4; хлор – 0,3; зола – 33,0; кислород – 13,1.

Часть этого продукта применяется для приготовления теплоносителя в процессе пиролиза, а избыточное количество вывозится на свалку, хотя при наличии потребителей, вероятно, он может использоваться в качестве топлива.

При термической переработке смешанных отходов по схеме ВНИИНефтехим образуется твердый продукт с зольностью до 50 мас. %. Установлено, что после небольшой дополнительной обработки этот органоминеральный материал (так называемый пирокарбон) может быть применен в металлургии в составе защитных материалов, используемых при разливке стали. При этом замена дорогостоящего графита позволяет снизить себестоимость производства стальных слитков.

По сравнению со смешанными отходами твердые продукты термической переработки изношенных шин и других резиновых отходов содержат значительно больше углерода (80–85%) и меньше неорганических включений (12–15%).

Углеродные продукты пиролиза изношенных шин предлагается применять в качестве наполнителей резиновых смесей. Среди других возможностей следует отметить использование этих продуктов (в особенности, после обработки паром) в качестве адсорбентов.

4.4. Методы и аппаратура для пиролиза твердых отходов

Понятие пиролиза отходов толкуется довольно широко. Под *пиролизом* понимается не только термическое разложение без доступа свободного кислорода, но и газификация, частичное сжигание при ограниченном подводе воздуха, а также сочетание всех этих процессов. Такой подход предопределяет многообразие способов и аппаратуры для пиролиза отходов.

В настоящее время разработаны различные системы пиролиза смешанных отходов (промышленных и бытовых). Кроме того, предложен ряд методов и агрегатов, специально предназначенных для пиролиза изношенных шин и пластических материалов. Имеются также разработки и предложения, предусматривающие совместную термическую переработку отходов и твердого топлива или других углеродсодержащих материалов.

Рассмотрим конструктивное и технологическое оформление процесса пиролиза *смешанных твердых отходов* как наиболее универсального из перечисленных выше методов пиролиза твердых отходов.

На промышленных установках пиролиз смешанных отходов осуществляют в нисходящем плотном слое в шахтных печах, во вращающихся печах, в восходящем потоке, в псевдоожиженном слое теплоносителя и в других аппаратах. Ниже приведены способы пиролиза, которые в настоящее время признаются наиболее перспективными.

По разработанной компаниями Andco и Carborundum (США) схеме Torrax (рис. 15) твердые отходы подвергаются газификации на воздушном дутье в вертикальном шахтном реакторе с жидким шлакоудалением. Конструкция реактора позволяет перерабатывать отходы без какой-либо предварительной обработки (за исключением дробления крупных предметов до кусков размером не более 1 м), что является существенным достоинством процесса. Наряду с городскими отходами, а также вместе с ними по этой схеме могут перерабатываться и различные промышленные отходы, в частности изношенные шины.

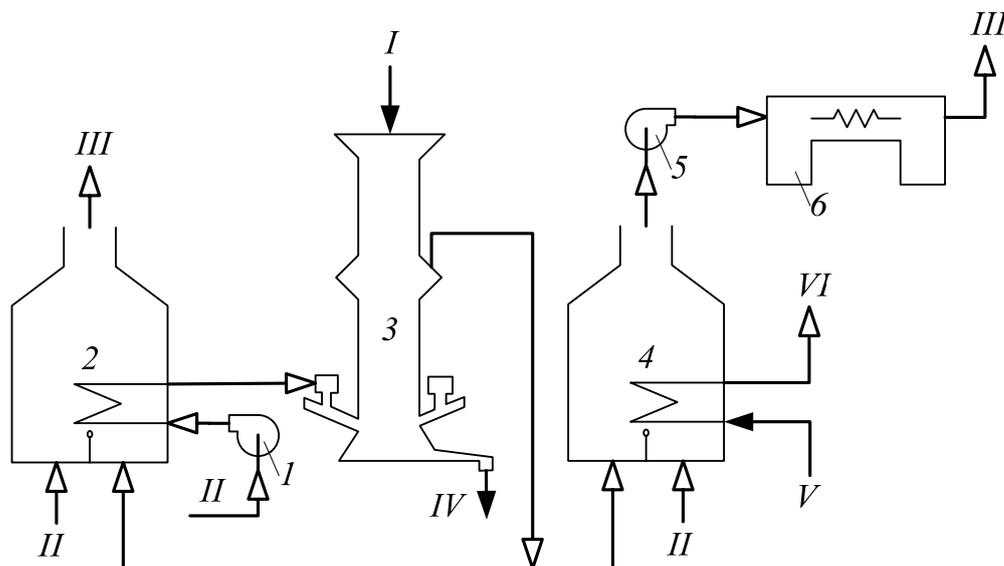


Рис. 15. Схема процесса Torrax:

I – воздуходувка; *2* – воздухонагреватель; *3* – реактор;

4 – котел-утилизатор; *5* – вентилятор; *6* – электрофильтр.

Потоки: *I* – твердые отходы; *II* – воздух; *III* – дымовые газы;

IV – расплавленный шлак; *V* – вода; *VI* – водяной пар

Отходы периодически загружаются в верхнюю часть реактора и под действием силы тяжести опускаются вниз, последовательно проходя зоны сушки, пиролиза, первичного горения и плавления. В зоне сушки по мере испарения воды отходы превращаются

в компактную массу и создают естественный затвор, препятствующий подсосу воздуха через открытый верх реактора. Термическое разложение органической части отходов в зоне пиролиза осуществляется практически без доступа свободного кислорода за счет тепла восходящего потока горячих газов из зоны первичного горения и плавления. Сгорание твердых углеродсодержащих продуктов пиролиза и плавление неорганических компонентов отходов происходит в нижней части реактора, куда подается нагретый воздух. Температура в этой зоне достигает 1650°C . Расплавленный шлак выводится через сливное отверстие реактора в водяную ванну и удаляется из системы в гранулированном виде.

Основным продуктом процесса является энергетический газ с теплотой сгорания не более 4 МДж/м^3 . До 15% энергии продуктового газа затрачивается в самом процессе на нагревание воздуха. Остальная энергия передается потребителям в виде пара (как показано на схеме) либо непосредственно в виде газообразного топлива. Существуют установки мощностью 200 т/сут.

В процессе *Pyroox*, разработанном фирмой Union Carbide (США), также используется вертикальный шахтный газификатор, работающий по принципу, описанному выше. Однако вместо нагретого воздуха в этом процессе применяется чистый кислород, что дает возможность получать из бытовых отходов газ с теплотой сгорания до $11,5\text{--}13,0 \text{ МДж/м}^3$. При потреблении 0,2 т кислорода на 1 т отходов образуется 0,7 т такого газа. Упрощенная схема процесса представлена на рис. 16. Отходы, загружаемые в реактор, должны быть предварительно раздроблены на куски размером 150–200 мм. Для улучшения газопроницаемости слоя отходы предложено перерабатывать в виде брикетов или гранул. Получаемый газ охлаждается и очищается от конденсирующихся фракций, которые возвращают в реактор. Газ может транспортироваться по трубопроводам умеренной длины (не более 3 км). Мощность промышленной установки 700–1000 т/сут.

Пиролиз отходов по методу *Destrugas*, разработанному датской фирмой Pollution Control, тоже осуществляется в вертикальном шахтном аппарате, но при этом применяется наружный обогрев реактора. Максимальная температура в реакционной зоне достигает 1050°C , и поскольку парогазовая смесь движется в прямом токе с твердым материалом, продукты первичного разложения подвергаются глубокому пиролизу.

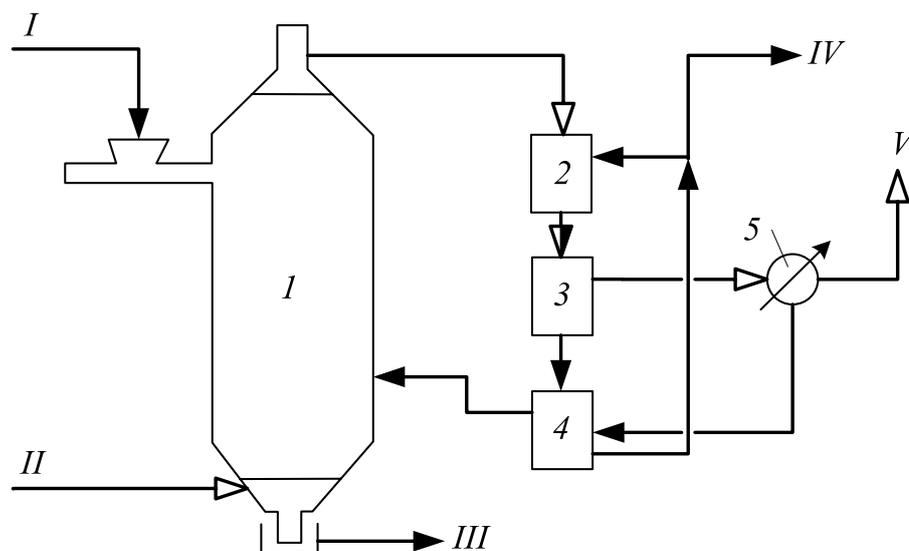


Рис. 16. Схема процесса Pyroox:

I – реактор; *2* – скруббер; *3* – сепаратор; *4* – отстойник; *5* – холодильник.
 Потоки: *I* – твердые отходы; *II* – кислород; *III* – расплавленный остаток;
IV – вода на очистку; *V* – продуктовый газ

Основным продуктом процесса является газ. При переработке твердых отходов с теплотой сгорания 8 МДж/кг образуется свыше 40% газа с теплотой сгорания в среднем около 13 МДж/м³. Часть этого газа используется для обогрева реактора. В случае необходимости (при переработке отходов с очень высокой влажностью или повышенным содержанием неорганических веществ) предусмотрена возможность использования дополнительного постороннего топлива. Остаток разложения после выгрузки из реактора охлаждается в водяной ванне. При этом вода сильно загрязняется органическими веществами.

Следует отметить, что при использовании для пиролиза вертикальных реакторов могут возникнуть трудности в обеспечении непрерывного движения отходов, связанные с их низкой насыпной плотностью. В этом отношении определенное преимущество имеют горизонтальные вращающиеся печи, устанавливаемые с небольшим наклоном в направлении перемещения обрабатываемых материалов.

Фирма Monsanto (США) разработала пиролизную систему Landgard, в которой в качестве реактора используется вращающаяся печь. Технологическая схема процесса (рис. 17) включает дробление отходов до кусков размером не более 100 мм, термическую переработку их в футерованной огнеупором печи, сжигание получаемого газа с целью получения пара, разделение твердых продуктов термообработки и очистку дымовых газов и воды.

Пиролиз отходов осуществляется во встречном потоке горячих дымовых газов, образующихся в результате сжигания части отходов и дополнительного жидкого топлива (в количестве 27 л на 1 т отходов) на воздушном дутье. Твердый остаток термообработки выгружается из печи при температуре около 740°C, а газ удаляется при 760–820°C. Таким образом, этот процесс, по сравнению с описанными выше, осуществляется при более низких температурах. Получаемый в процессе и используемый для производства пара газ имеет теплоту сгорания 3,4–3,8 МДж/м³. Углеродсодержащий остаток после флотации в виде шлама вывозится на свалку. Имеется промышленная установка мощностью 1000 т/сут.

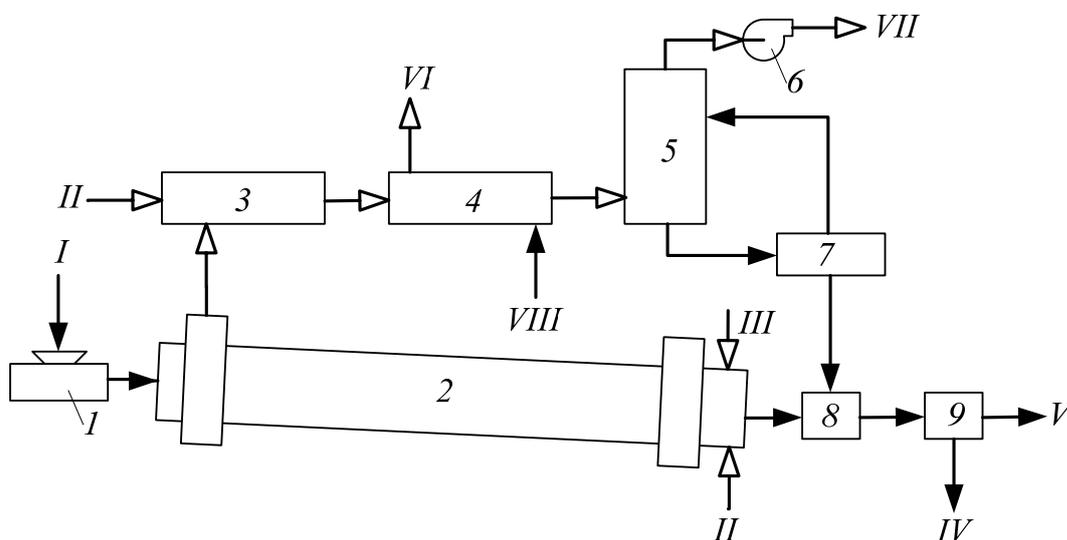


Рис. 17. Схема процесса Landgard:

I – дробилка; *2* – реактор; *3* – камера сжигания газов;
4 – котел-утилизатор; *5* – скруббер; *6* – вентилятор; *7* – узел очистки
 воды; *8* – охладитель твердого остатка; *9* – флотационный сепаратор.
 Потоки: *I* – твердые отходы; *II* – воздух; *III* – дополнительное топливо;
IV – углеродистый остаток; *V* – неорганические материалы
 на разделение; *VI* – водяной пар; *VII* – дымовые газы; *VIII* – вода

Фирма Occidental Petroleum (США) разработала процесс Occidental Flash для получения из твердых отходов жидкого топлива. Технологическая схема процесса приведена на рис. 18. Исходные отходы подвергаются сложной и многоступенчатой подготовке с тем, чтобы иметь возможность подать на пиролиз подсушенный мелкораздробленный материал, содержащий в основном органические компоненты. Для получения максимального выхода жидких

продуктов требуется умеренная температура и высокая скорость теплопередачи. Указанные обстоятельства определяют выбор реакторного устройства.

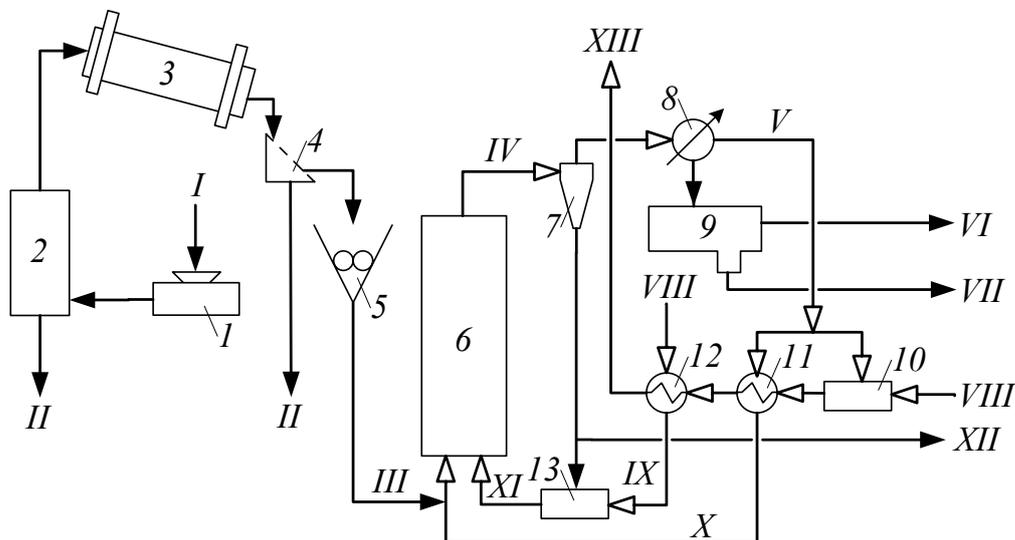


Рис. 18. Схема процесса Occidental Flash:

I – дробилка грубого помола; *2* – воздушный классификатор;
3 – сушильный агрегат; *4* – грохот; *5* – дробилка тонкого помола;
6 – реактор; *7* – циклон; *8* – холодильник; *9* – отстойник;
10 – камера сжигания газа; *11, 12* – теплообменник; *13* – нагреватель.
 Потoki: *I* – твердые отходы; *II* – неорганические материалы на разделение;
III – органические компоненты; *IV* – парогазовая смесь; *V* – газ пиролиза;
VI – смола; *VII* – вода на очистку; *VIII* – воздух; *IX* – нагретый воздух;
X – транспортирующий газ; *XI* – горячая зола; *XII* – твердый остаток;
XIII – дымовые газы

В процессе Occidental Flash пиролиз частиц размером около 1 мм осуществляется в восходящем потоке теплоносителя в вертикальном реакторе, представляющем собой футерованную изнутри металлическую трубу. Процесс предлагается проводить при температуре около 500°C и времени пребывания в зоне пиролиза не более 1 с. Исходное сырье транспортирующим газом подается в реактор, где смешивается с горячим зольным теплоносителем в соотношении 1 : 5. Выходящая из реактора парогазовая смесь в циклонном сепараторе отделяется от мелкодисперсного твердого остатка и далее разделяется в системе конденсации на смолу и газ. Основная часть газа пиролиза сжигается в специальной камере, а тепло образующихся дымовых газов используется для нагрева рециркулирующего газа, являющегося транспортирующим агентом, и воздуха,

подаваемого в топку с целью приготовления зольного теплоносителя. Смола является товарным продуктом. Выход ее в расчете на пиролизуемый материал достигает 40%. В настоящее время сооружена установка мощностью 180 т/сут.

В Японии компанией Hitachi разработан процесс пиролиза твердых отходов в псевдоожигенном слое теплоносителя, в качестве которого используется кварцевый песок. Псевдоожигение слоя осуществляется с помощью воздуха. Нагрев слоя до заданной температуры (500–600°C) производится за счет частичного сжигания горючей части отходов. Для выгрузки обугленного материала, «плавающего» на поверхности слоя, предусмотрена специальная течка.

Процесс испытывался на пилотной установке мощностью 2,4 т/сут. В результате термического разложения получались жидкие продукты, теплота сгорания которых в зависимости от вида перерабатываемых отходов изменялась от 17 до 36 МДж/кг, и газ с теплотой сгорания 3,7–5,5 МДж/м³.

Более совершенным представляется метод пиролиза отходов в так называемой системе с двойным псевдоожигенным слоем. В установках такого типа теплоноситель циркулирует между реактором и регенератором. В последнем теплоноситель нагревается за счет выжигания углеродистых отложений. Разделение зон реакции и регенерации позволяет избежать разбавления пиролизного газа балластными компонентами.

Научно-производственной фирмой «Термоэкология» и АО «ВНИИЭТО» (Москва) разработаны технология и оборудование для термической переработки и утилизации твердых бытовых, промышленных и больничных отходов. Данная технология обеспечивает:

- 1) возможность безоотходной высокотемпературной переработки отходов, в том числе токсичных и с высокой влажностью;
- 2) очистку отходящих газов от пыли, соединений хлора и фтора, тяжелых металлов, оксидов серы, азота и т. д.;
- 3) полное уничтожение образующихся в процессе переработки диоксинов и фуранов;
- 4) производство полезного продукта – теплоизоляционных, отделочных и конструкционных строительных материалов.

Метод высокотемпературной переработки отходов «ПИРОКСЭЛ» базируется на комбинировании процессов сушки, пиролиза, сжигания, электрошлаковой обработки и предусматривает соответствующее аппаратное оформление.

5. ИЗНОШЕННЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ ШИНЫ КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЕ

5.1. Ресурсы изношенных автомобильных шин

Важной проблемой, имеющей экологическое и экономическое значение для многих развитых стран, является проблема образования отходов изношенных автомобильных шин. Перерабатывается лишь небольшая их доля, а остальные накапливаются. Несмотря на многообразие известных в настоящее время способов утилизации резиновых отходов, эта проблема в большинстве государств с достаточной экологической и экономической эффективностью не решена. В ряде стран изношенные покрышки используются в качестве топлива для получения энергии, а также в цементной промышленности. Однако такое направление является малоэффективным, поскольку не позволяет в полной мере реализовать ценные свойства материалов, содержащихся в покрышках.

В настоящее время разработаны и используются различные технологии по переработке резиновых отходов. При этом в зависимости от вида отходов применяется та или иная технология их переработки, конечным этапом которой является возврат в исходное производство ценных компонентов, получение сырья для производства химической продукции либо простое уничтожение отходов.

Основными возможными направлениями утилизации резиновых отходов выступают: получение и использование крошки для дорожного строительства, производства гидроизоляционных, строительных и технических материалов, в качестве исходного сырья для резиновой промышленности (мягчители, технический углерод, сажа, пластификаторы и т. д.), получение технических продуктов методом пиролиза, получение тепла путем сжигания изношенных шин в специальных котлоагрегатах.

В ряде стран (США, Германии, Австралии, Японии и др.) из изношенных шин создают различного рода инженерные сооружения

(плавающие волнорезы, гидротехнические объекты, мосты через малые реки и т. д.).

В изношенных шинах содержится не только резина, но и большое количество армирующих (текстильных и металлических) материалов, использование которых позволит сэкономить дорогостоящее сырье.

Перспективным представляется направление переработки резиновых отходов, позволяющее не только решать проблему уничтожения отходов, но также получать ценное сырье для нефтехимического синтеза и топливно-энергетические ресурсы.

Непрерывный рост парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному увеличению количества изношенных автомобильных шин. В табл. 22 в качестве примера приведены данные об образовании отходов изношенных шин в Европе за 2009 г.

Таблица 22

Образование отходов шин в европейских странах в 2009 г.

Страна	Масса образующихся отходов, тыс. т/год	Численность населения, чел.	Удельное образование отходов, кг/чел.
Австрия	51,0	8 054 800	6,33
Бельгия	70,0	10 143 000	6,90
Дания	41,2	5 251 000	7,85
Финляндия	32,3	5 116 800	6,31
Франция	401,0	58 265 400	6,88
Германия	640,0	81 845 000	7,82
Греция	58,5	10 474 600	5,58
Ирландия	32,0	3 591 200	8,91
Италия	434,5	57 330 500	7,58
Люксембург	3,1	412 800	7,51
Нидерланды	67,5	15 492 800	4,36
Португалия	52,0	9 920 800	5,24
Испания	280,0	39 241 900	7,14
Швеция	62,0	8 837 500	7,02
Великобритания	435,0	58 684 000	7,41
Республика Беларусь	64,5	9 660 800	6,67
<i>Итого</i>	2 724,6	382 322 900	6,84

В целом по России и СНГ ежегодный объем выбрасываемых автошин оценивается в 1 млн. т. В США ежегодно накапливается около 20 млн. т покрышек. Из них только 30% используются

Согласно данным табл. 24, потребность в резиносодержащих отходах до конца 2015 г. сохранится на постоянном уровне. Это обусловлено тем, что продукция, получаемая с использованием данных отходов, находит ограниченное применение. Например, увеличение доли использования изношенных шин в качестве топлива при получении цемента ухудшает качество последнего.

5.2. Методы утилизации изношенных шин

Образование огромного количества изношенных шин в целом требует создания эффективных методов их переработки, так как изношенные шины являются источниками ценного полимерного материала и другого сырья, потребляемого шинной промышленностью. Кроме того, данный вид отходов может быть использован для получения топливных компонентов и сырья для нефтехимического синтеза.

Для определения возможности переработки отходов изношенных шин необходимо выделить две группы методов оценки, которые определили бы дальнейшую переработку. Это экспресс-методы: визуальные, паспортные (дата изготовления), предел прочности при растяжении, относительное удлинение, эластичность по отскоку. Они позволяют быстро определить возможное направление использования отхода, когда проводится оценка небольшой партии изношенных шин. Другая группа методов включает более широкий спектр анализов, необходимых при неудовлетворительном использовании анализов первой экспресс-группы и для анализа крупных партий отходов с целью повышения эффективности их переработки и снижения возможности ошибки. К ней относятся: набухаемость, содержание летучих веществ, растворимость в ацетоне, озоностойкость, долговечность, вязкость по Муни, относительное удлинение при термостатировании, усталостную выносливость.

При этом до проведения анализа следует ввести ряд ограничений:

– отходы шин, включающие хлор- и фторкаучуки, нельзя подвергать пиролизу и сжиганию. Их целесообразно использовать в дорожном строительстве, благоустройстве или до определенного времени складировать;

– отходы шин с усиленным кордным каркасом могут перерабатываться только методом пиролиза или сжигания;

– шины с металлическим кордом необходимо подвергать только термическим методам утилизации, причем пиролиз в данном случае предпочтительнее, так как избыточное содержание железа в цементе после сжигания таких шин ухудшает качество последнего.

В настоящее время все известные методы переработки шин можно разделить на две группы:

- 1) физические;
- 2) химические.

5.2.1. Физические методы. Данные методы, в отличие от химических, не приводят к существенным изменениям первоначальной структуры и свойств каучука и других полимеров, содержащихся в отходах.

Самым простым способом обращения с изношенными автопокрышками является их *захоронение* на свалках и полигонах. Но этот метод не экологичен и не экономичен, так как в естественных условиях выброшенные покрышки разлагаются не менее 100 лет. Места их скопления, особенно в регионах с жарким климатом, служат благоприятной средой обитания и размножения для грызунов, змей и насекомых, являющихся разносчиками различных заболеваний. Шины относятся к IV классу опасности отходов и обладают высокой пожароопасностью.

В США, Германии, Австралии, Японии, Новой Зеландии из изношенных покрышек с целью повышения биопродуктивности моря созданы сотни искусственных нерестилищ. При этом не происходит загрязнение морской воды. Долговечность резины в морской воде может достигать 1500–2000 лет. Из изношенных шин создают волнорезы, звукоизоляционные ограждения, строят инженерные сооружения, мосты через небольшие речки, овраги и т. д.

При проведении *восстановительного ремонта* шин можно получить продукт, стоимость которого на 40–55% ниже новой, но качество восстановленной покрышки оставляет желать лучшего, и к тому же отремонтированная шина все равно придет в негодность и ее нужно будет утилизировать тем или иным способом.

Под Минском работает мини завод СП «Белретред», занимающийся восстановлением шин грузовых автомобилей по технологии

фирмы «Эллерброк» (Германия). Сущность данной технологии заключается в том, что новый протектор сначала вулканизируется на предприятии фирмы «Эллерброк», а затем «приклеивается» к предварительно подготовленному каркасу при температуре около $+10^{\circ}\text{C}$. При этом исключается возможность вторичной вулканизации и повреждения каркаса шины за счет ослабления связи между резиной и кордом. Под «приклеиванием» в данном случае подразумевается «автоматическая вулканизация», которая осуществляется при помощи специальных химических веществ, ускоряющих данный процесс. Предприятие дает на свою продукцию гарантию 1 год.

Важным направлением переработки изношенных покрышек является их *измельчение*. При измельчении резины ее молекулярная структура и основные свойства сохраняются в наибольшей степени. Они сохраняются даже тогда, когда из отходов получают высокодисперсные порошки с размером частиц менее 0,5 мм.

К настоящему времени разработано и запатентовано огромное количество способов измельчения резин. Они основаны на разрушении, ударном и взрывном воздействии. Резину измельчают, продавливая ее под большим давлением через мелкие отверстия, измельчают воздействием электрических разрядов или ударными волнами, воздействием лазера или электронного пучка и т. д. Эти методы применяют в очень широком температурном интервале: от -200 до $+300^{\circ}\text{C}$. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, характеризуется разной величиной удельных энергозатрат и позволяет получать различные по размеру и форме резиновые частицы. Крошка без включений металла и синтетического корда является товарным продуктом, который может использоваться в различных отраслях, вплоть до изготовления регенерата и изделий.

В зависимости от температуры работа разрушения в широком интервале скоростей растяжения для линейных и сшитых эластомеров имеет два минимума. Первый соответствует хрупкому разрушению и находится в области отрицательных температур. Второй минимум лежит в области положительных температур ($80-100^{\circ}\text{C}$), в котором происходит снижение прочности вследствие разрушения межмолекулярных связей физической природы.

Для дробления амортизованных резиновых изделий наиболее широко используют вальцы и дисковые мельницы, а также дробилки ударного типа. Находят применение и экструзивные методы

измельчения резинотехнических отходов. В целом процесс измельчения заключается в следующем. Амортизованную шину подвергают предварительной подготовке, для чего на борторазделительных станках вырезают бортовые кольца. Полученные фрагменты разрезают на сегменты шириной 20–40 мм и подают на дробильные вальцы первой стадии дробления, где измельчают на частицы размером до 20 мм. Просев продукта осуществляется на одноярусной вибросеялке. После магнитной сепарации крошка поступает на дробильные вальцы второй стадии дробления. Затем она идет на двухъярусную вибросеялку. С верхнего сита непрерывно отбирается волокно. Просев направляется на размалывающие вальцы с рифлеными валками. Выход резиновой крошки с 5 мас. % текстиля составляет до 64–65%.

Известны способы получения высокодисперсных порошков резин *абразивным истиранием*. Однако получить тонкий порошок непосредственно из покрышек в целом по этому способу не представляется возможным. За рубежом абразивное истирание используют в основном для доизмельчения резиновой крошки. Пока данный способ сложно реализовать как самостоятельную технологию, но истирание оправдывает себя для получения мелкой крошки (менее 0,3 мм), которая пользуется большим спросом на рынке и имеет более высокую цену.

Получение резиновой крошки *методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ)* разрабатывалось еще в начале 80-х гг. прошлого века. Метод ВСИ тесно связан с явлением множественного растрескивания твердых полимеров и резин в условиях интенсивного сжатия и деформации сдвигом. Когда сдвиговое деформирование осуществляют в камере под воздействием оптимальных значений давления и температуры, множественное разрушение протекает достаточно интенсивно и завершается быстрым разрушением материала на отдельные частицы, т. е. образованием порошка. Происходит как бы взрывное самоизмельчение перерабатываемых материалов, как жестких, так и упругих. В некоторых ранних работах это явление – быстрое разрушение и измельчение материалов в интенсивном силовом поле – получило название «реологический взрыв».

Дробление шин при пониженных температурах. При низкотемпературной обработке изношенных шин дробление производится при температурах от –60 до –90°C, когда резина находится

в псевдохрупком состоянии. Дробление при низких температурах значительно уменьшает энергозатраты, улучшает отделение металла и текстиля от резины, повышает выход резины. Во всех известных установках для охлаждения резины используется жидкий азот. Но сложность его доставки, хранения, высокая стоимость и большие энергозатраты на его производство являются основными причинами, сдерживающими в настоящее время внедрение низкотемпературной технологии. Для получения температур от -80 до -120°C более эффективными являются турбохолодильные машины. В этом диапазоне температур применение турбохолодильных машин позволяет снизить себестоимость получения холода в 3–4 раза, а удельные энергозатраты – в 2–3 раза по сравнению с использованием жидкого азота.

Переработка целых шин при положительных температурах требует применения оборудования с износостойкими режущими элементами и многостадийной очистки резиновой крошки от металла и текстильного корда. Тем не менее опыт эксплуатации различных типов оборудования показывает, что измельчение при положительных температурах является менее энергоемким процессом. Однако, несмотря на множество запатентованных решений, наличие в промышленности различных агрегатов для измельчения резин в стекловидном состоянии и при положительных температурах, эффективного, экономичного и надежного оборудования для получения тонкодисперсных порошков из изношенных шин до настоящего времени не создано.

Для измельчения изношенных покрышек предлагаются и другие методы осуществления процесса.

Водоструйный метод. Технология представляет собой экологически чистый процесс. В специальной камере шина подвергается атаке струей воды под высоким давлением. Вода вырывает кусочки резины, которые затем отделяются в специальном сепараторе. В результате получается крошка размером 0,05–1,0 мм. Энергозатраты составляют 1 кВт·ч на 1 кг получаемой резины. Данная технология отличается высоким качеством получаемого продукта и не требует больших производственных площадей.

Бародеструкционный способ. Технология предусматривает предварительное дробление шин на крупные куски, которые в дальнейшем загружаются в специальную камеру, где под действием высокого давления и температуры резина подобно жидкости

отжимается от металлокорда. Получаемая крошка имеет размеры до 0,8 мм. К сожалению, полной очистки от металлокорда достичь не удастся, поэтому следует предусматривать дополнительную очистку от металлокорда.

Озонная технология считается одной из перспективных. После удаления бортового кольца шину режут на четыре части и помещают в специальную камеру, где подвергают воздействию озоносодержащего газа и одновременному механическому воздействию. В процессе обработки озон разрушает связи в резине, а механическое воздействие позволяет развиваться микротрещинам. В итоге резина просто осыпается с металлического каркаса. Получаемый порошок не слипается, а размер частиц не превышает 0,1–0,2 мм.

Взрывоциркуляционная технология переработки покрышек по сравнению с другими основана на принципиальной замене способа разрушения с традиционного механического на взрывной с циркуляцией продуктов взрыва. А взрыв, как известно, – самый сильный и дешевый разрушитель в природе.

Предложен оригинальный **метод «магнитного удара»**. При взаимодействии противоположно направленных мгновенных электрических токов удается без особых затрат отделить металл от резины, а затем механическим путем раздробить ее в крошку заданного фракционного состава. При этом по сравнению с традиционными методами существенно уменьшаются износ механического оборудования и затраты электроэнергии.

Наряду с вышеперечисленными методами отходы резинотехнического производства и резиновую крошку в частности предложено использовать в производстве легких бетонов и пенобетонов.

При приготовлении пенобетонной смеси применяются следующие компоненты:

- в качестве вяжущего – портландцемент М-400;
- в качестве мелкого заполнителя – зола ТЭС;
- в качестве мелкого наполнителя для пенобетонов плотностью 600–700 кг/м³ – резиновая крошка размером менее 2 мкм;
- в качестве крупного заполнителя для легких бетонов (взамен керамзита) плотностью 1150–1200 кг/м³ – резиновые валики длиной 32 мм, диаметром 26 мм, толщиной стенки 10 мм;
- в качестве ПАВ – пенообразующая добавка ПБ-2000;
- в качестве воздухововлекающей добавки для производства пенобетона – смола древесная омыленная (СДО).

Применение в производстве пенобетонов только резиновой крошки в качестве наполнителя затруднено. Резиновая крошка, являясь измельченным материалом, имеет остаточное статическое напряжение. Она представляет собой рыхлый материал, состоящий из отдельных агрегатов частиц (частицы резиновой крошки из-за взаимного притяжения собираются вместе), поэтому необходимо в процессе гомогенизации сухих компонентов вводить небольшое количество кремнеземистого компонента – золы ТЭС или кварцевого песка.

Пенобетонная смесь готовится тремя способами.

Первый способ – метод сухой минерализации пены. В приготовленный в течение 1 мин раствор из пенообразователя и воды, не прекращая перемешивания, засыпают заранее гомогенизированные сухие компоненты: цемент, кремнеземистый компонент, резиновую крошку. В результате получают поризованную бетонную смесь.

Второй способ (двухстадийный): приготовленная пена вливается в сухие, заранее гомогенизированные компоненты, и вся смесь перемешивается.

Третий способ (одностадийный): вода смешивается с пенообразователем (без образования пены). Жидкость вливается в сухие компоненты, и бетонная смесь перемешивается.

При производстве пенобетонов с использованием резинотехнических отходов и золы ТЭС получается продукт с улучшенными свойствами, идет экономия цемента (до 35 кг на 1 м³ бетона).

5.2.2. Химические методы. До недавнего времени наиболее выгодным направлением переработки изношенных шин являлось получение из содержащейся в них резины регенерата – пластичного материала, способного подвергаться технологической обработке и вулканизироваться при введении в него вулканизирующих агентов. Основной процесс регенератного производства называется «девулканизация». Но по физико-химическому механизму и результатам конечных превращений каучукового углеводорода процесс не является обратным вулканизации.

Все методы производства регенерата можно разделить на две группы в зависимости от температуры процесса:

- высокотемпературные (выше 100°C);
- низкотемпературные (ниже 100°C).

Высокотемпературные методы могут быть подразделены на термические и термомеханические. Термические методы классифицируются в зависимости от природы среды, при которой происходит деструкция вулканизатов: в водной среде, среде водяного пара, воздушной среде и др. Термомеханические включают в себя методы получения регенерата в одночервячных девулканизаторах, смесителях Бенбери и т. д.

Низкотемпературные методы подразделяются на механические, комбинации механических и коллоидно-химических воздействий, излучения высоких энергий, химической деструкции.

Основными промышленными методами производства регенерата являются: водонейтральный, термомеханический, паровой, паровоздушный и паровой высокотемпературный и микроволновый.

При получении регенерата *водонейтральным методом* девулканизация резины происходит в автоклаве в водной среде, имеющей кислую реакцию, при непрерывном перемешивании. Процесс протекает при 180°C, давлении 1,1 МПа, в течение 4–8 ч в присутствии различных добавок (смесь активатора и мягчителя). Разрушение остатков кордного волокна достигается путем добавления в автоклав уксусной кислоты (0,25–1,0% от массы резины).

Термомеханический метод отличается от водонейтрального прежде всего аппаратным оформлением, стадиями процесса. В качестве девулканизатора здесь применяется червячный аппарат типа шприц-машины. Температура на выходе из аппарата должна быть не более 190°C. Средняя длительность пребывания резины в девулканизаторе составляет не более 5–7 мин. Процесс идет в присутствии различных добавок.

По *паровому методу* смесь дробленой резины с активатором и мягчителем загружается в противни или металлические короба с перфорированными стенками и перегородками. Короба устанавливаются на вагонетках, закатываемых в девулканизационный котел. Давление водяного пара в котле при девулканизации шинной резины составляет 0,8–1,0 МПа. Длительность процесса достигает 7–8 ч. Разрушение остатков кордного волокна, имеющегося в резиновой крошке, происходит за счет органических кислот, содержащихся в мягчителе.

При получении регенерата *паровоздушным методом* девулканизацию резины обычно проводят при 150–160°C в горизонтальных или шаровых вращающихся котлах при давлении воздуха 0,3–0,5 МПа и пара 0,5–0,6 МПа. Длительность процесса при получении

регенерата этим методом может быть значительно сокращена (30–45 мин). При регенерации резины этим способом вследствие низкой температуры и кратковременности процесса резина должна содержать не более 1–2 мас. % текстиля.

Паровой высокотемпературный метод может осуществляться в среде перегретого пара во вращающихся котлах. Резиновая крошка с размером частиц до 2,5 мм (шинная), до 3,5 мм (протекторная) и до 10 мм (камерная) загружается совместно с мягчителем в шаровой котел. В зависимости от природы резины давление пара составляет от 2,5 до 3,5 МПа. Длительность девулканизации колеблется от 30 до 80 мин. Девулканизат выгружают из котла и транспортируют в отделение механической обработки.

Суть **радиационного метода** заключается в том, что резиновая крошка, содержащая не более 1 мас. % влаги, уплотняется в полотно. Девулканизация резины происходит на воздухе в результате воздействия на резину ускоренных электронов, генерируемых высокочастотным ускорителем. Облученный материал поступает для механической обработки на рафинировочные вальцы. Метод не требует применения мягчителей и активаторов, полностью отсутствуют отходы рафинирования, загрязненные сточные воды. К числу недостатков метода можно отнести: большую сложность используемого оборудования (ускорители электронов), необходимость высококвалифицированных кадров для обслуживания ускорителей.

Микроволновый метод заключается в воздействии на вулканизированные эластомеры, содержащие полярные группы, контролируемых количеств микроволновой энергии. Материал должен быть полярным, чтобы он мог поглотить микроволновую энергию в количестве, необходимом для выделения тепловой энергии, достаточной для деструкции некоторых химических связей. Исходя из того, что прочность связи С–С больше прочности связей С–S и S–S, предполагают, что при этом удастся обеспечить разрыв всех связей С–S и S–S, не затрагивая существенно связи С–С. Сырьем процесса является резиновая крошка с размером частиц не более 6–10 мм, освобожденная от текстиля. Количество потребляемой энергии в процессе зависит от типа резины и составляет 200–260 Вт · ч на 1 кг резины. Длительность процесса 5 мин.

Помимо вышеперечисленных методов, предлагается получать регенерат **способом термохимической регенерации с применением электромагнитного поля**. Особенностью данного способа

является взаимосвязь состава активатора и параметров электромагнитного поля высокой частоты. В качестве активатора регенерации на 100 массовых частей отходов вводят 3–12 массовых частей композиции, содержащей 2-меркаптобензотиазол, уротропин, стеарат железа и гликоль, а затем на получаемый продукт воздействуют однократно в течение 1–3 мин электромагнитным полем метрового диапазона (13,56; 27 или 50 МГц). Анализ свойств полученного регенерата показывает, что он может быть использован самостоятельно при изготовлении различных изделий или введен в новую резиновую смесь в качестве добавки. Появляется также возможность управления процессом регенерации за счет способности системы к саморегулированию, так как образующаяся на поверхности крошки пленка активатора изолирует ее от контакта с кислородом воздуха, замедляя термоокислительную деструкцию.

Довольно распространенным методом утилизации шин является их *сжигание в целях получения энергии в специальных печах*. Сжигание 9 млн. т изношенных шин, энергетический потенциал которых равен $7,5 \cdot 10^{13}$ ккал/год, эквивалентно 10 млн. т угля. Однако для изготовления легкой шины требуется энергия, полученная из 35 л нефти, а сжигание первой эквивалентно по теплотворной способности 6–8 л нефти. К тому же если сжечь 1 т изношенных шин в обычной печи, то в атмосферу выделится 270 кг сажи и 450 кг токсичных газов, поэтому более распространено сжигание изношенных шин в цементных печах. Это позволяет снизить уровень загрязнения окружающей среды, так как содержание кислорода в печи велико, горючие газы долго пребывают в зоне сгорания, а образующиеся сера и металл связываются в получаемом продукте. Тем не менее в атмосферу выбрасываются соединения цинка (оксид и сульфид цинка возгоняются при 1723 и 1180°C соответственно). В производстве цемента количество используемых в качестве топлива шин технологически ограничено. Применение в данном производстве большого количества старых автопокрышек негативно отражается на качестве цемента, так как содержащаяся в них сталь проявляется в цементе как оксид железа, который окрашивает материал. К тому же коэффициент полезного действия цементных печей очень низкий. Чтобы увеличить КПД, приходится нарезать шины на мелкие кусочки, использовать специальные печи с хорошим поддувом и другими приспособлениями, что ведет к удорожанию процесса.

В 70–80-х гг. прошлого столетия началась интенсивная разработка *процессов пиролиза* изношенных автопокрышек. Пиролиз резиносодержащих отходов осуществляется в среде с недостатком кислорода, вакууме, атмосфере водорода, эвтектической смеси хлоридов лития и натрия, реакторах периодического и непрерывного действия, псевдооживленном слое, с внутренним и внешним обогревом, с использованием твердого теплоносителя (кварцевый песок, керамические шары), при различных температурах (400–900°C).

Одна из первых специально предназначенных для пиролиза изношенных шин установок была разработана японской фирмой Cobe Steel. По схеме Cobe Steel измельченные шины подаются во вращающуюся печь с наружным обогревом, где при температуре 500–800°C и времени пребывания 10–20 мин подвергаются термическому разложению.

Основными продуктами процесса являются твердый углеродистый остаток и смола. Газ после щелочной промывки в скруббере (для очистки от сернистых соединений) используется непосредственно на установке в качестве топлива для обогрева печи и для других целей. Изменяя условия проведения процесса, можно в широких пределах варьировать выход продуктов пиролиза. Так, при температуре 600°C и пребывании материала в печи в течение 14 мин получается 10,6% газа, 50% смолы и 40,4% твердого продукта, а при 800°C (10 мин) выход этих продуктов составляет соответственно 30,2; 39,5%.

Американские фирмы Tosco и Goodyear Tire применили технологию термической переработки горючих сланцев (процесс Tosco-II) для пиролиза утильных шин. Сущность процесса заключается в разложении измельченных шин в смеси с твердым теплоносителем, в качестве которого используются керамические шары диаметром около 1,3 см. Кусочки шин поступают в горизонтальную вращающуюся печь, где смешиваются с нагретыми шарами и подвергаются пиролизу при температуре 650°C. Смесь твердого остатка пиролиза и шаров разделяется на барабанном грохоте. Парогазовая смесь поступает во фракционирующую колонну. Пиролизный газ используется для нагревания шаров.

Следует отметить, что по сравнению с наружным обогревом вращающихся печей применение керамических шаров в качестве теплоносителя значительно снижает опасность спекания пиролизуемого материала.

В Англии предложено применять для пиролиза шин вертикальные шахтные печи. По методу Warren Spring, первоначально предназначавшемуся для переработки городских отходов, пиролиз измельченных шин проводится при непосредственном контакте с бескислородным газовым теплоносителем, движущимся в прямом потоке с твердым материалом. В качестве теплоносителя используется собственный газ пиролиза, причем нагрев его до 700°C осуществляется за счет сжигания части газа. Разложение шинного материала происходит при 450–500°C. Твердый остаток выгружается в нижней части реактора.

По методу японских компаний Nippo Zeon и Japan Gasoline изношенные шины подвергаются двухступенчатому дроблению, в результате которого стальной корд практически полностью отделяется от резины и затем улавливается магнитными сепараторами. Куски шин размером 20–80 мм подаются шнековым питателем в реактор установки пиролиза. Реактор предварительно разогревается путем подачи в слой нагретого в специальной печи воздуха. Затем, когда начинается процесс разложения, подача топлива в печь прекращается и процесс продолжается за счет частичного сгорания резины (около 2% при 450°C), причем теплоносителем служит образующийся углеводный остаток. Для предотвращения агломерации частиц псевдоожиженного слоя и местных перегревов предложено организовать механическое перемешивание слоя при помощи специальной мешалки с приводом. Избыточное количество твердого продукта выводится непосредственно из слоя, а также улавливается из парогазовой смеси в циклоне. Парогазовая смесь подвергается закалке, контактируя с рециркулирующей смолой пиролиза, и далее разделяется в системе охлаждения и конденсации. При 450°C выход твердого остатка и смолы составляет соответственно приблизительно 40 и 52%. Газ, содержащий 80% азота и всего около 10% горючих компонентов, дожигается в специальной камере.

В Гамбургском университете (Германия) опробован метод пиролиза шин в косвенно нагреваемом псевдоожиженном слое кварцевого песка. Псевдоожижение слоя осуществлялось при помощи собственного пиролизного газа, а нагревание – за счет излучения от трубок, через которые проходили продукты сгорания пиролизного газа. При переработке измельченных шин и различных полимеров на нагревание слоя затрачивалось около 50% получаемого газа.

Реактор, разработанный фирмой Eскеimann (Германия), позволяет перерабатывать в псевдоожигенном слое целые шины без предварительного измельчения. Реактор выполнен из стали и футерован изнутри огнеупором. В зоне реакции создается псевдоожигенный слой песка или тонкодисперсного пиролизного угля, причем для псевдоожигения и нагревания слоя используется описанный выше метод Гамбургского университета. Шины целиком вкатывают в зону псевдоожигенного слоя через многокамерную шлюзовую систему. Выгрузка из зоны реакции стального корда производится с помощью специальной поворотной решетки с программным управлением. Процесс пиролиза одной шины завершается в течение 5 мин.

В Японии Токийским университетом разработан подобного рода процесс. Шины в данном случае при помощи цепного конвейера опускаются в реакционную зону. Скорость цепи регулируется таким образом, чтобы обеспечить достаточное нахождение шины в контакте с теплоносителем. Стальной корд, остающийся на крючках цепи, поднимается из реакционной зоны. Подача шин на переработку и удаление корда производится через сегментные затворы в верхней части реактора.

Представляет определенный интерес процесс H-Rubber (разработка фирмы Hydrocarbon Research), сущность которого заключается в термообработке резины при повышенной температуре в водородной атмосфере. При этом получают жидкое топливо с низким содержанием серы и, кроме того, газ и твердый углеродный продукт.

Были предложены методы совместной термической переработки изношенных покрышек с углем или горючими сланцами. При совместном полукоксовании сланцев и резины растет выход смолы и повышается ее теплотворная способность.

Сегодня проводятся различные исследования, направленные на разработку новых и усовершенствование существующих способов пиролиза.

В качестве разновидности процесса пиролитической переработки отходов изношенных шин можно рассматривать термолиз в среде перегретого пара. В реактор одновременно подаются резиновые отходы, например изношенные покрышки, и перегретый водяной пар. При температуре в реакторе 400–500°C протекает деструкция резиновых отходов с образованием твердой, жидкой и

газообразной фаз. Газы деструкции вместе с водяным паром попадают в конденсатор, где происходит конденсация пара и части газообразных продуктов. Неконденсирующиеся газы направляются на дожигание в топке парогенератора. Образующихся газов достаточно для энергообеспечения процесса термообработки отходов. Сконденсированный пар и продукты деструкции отходов из конденсатора поступают в накопительную емкость. Твердый углеродсодержащий остаток деструкции направляется в мельницу, где осуществляется его размол. Получаемая в результате переработки жидкая фракция по своим техническим характеристикам полностью соответствует топочному мазуту марки М-40.

Разновидностью процесса пиролиза является его проведение в восстановительной среде, при которой имеет место явление газификации. Сам процесс осуществляется при температуре 550–800°C при соотношении восстановительного газа к перерабатываемому материалу (0,20–0,45) : 1. После окончания процесса в реактор подают перегретый пар в количестве (0,03–0,12) : 1 к загруженному материалу, в результате чего достигается более полная деструкция отходов шин. Данное усовершенствование снижает затраты на проведение процесса. Сам восстановительный газ получают термообработкой углеводородов, а возможно, и газообразных продуктов пиролиза при недостатке кислорода $\alpha = 0,40–0,85$.

Проведены исследования по разработке совместного каталитического пиролиза шинного утиля со смазками нефтяного происхождения (СНП). Процесс проводили при 430°C с использованием цеолита ZSM-5 в азотной атмосфере в пакетном режиме. Пиролизные масла изучали, используя газовую хроматографию и масс-спектроскопию. В комбинации с СНП деструкция шинных отходов в присутствии ZSM-5 протекала с высокой скоростью. Сравнительно с пиролизом без СНП выход жидкой фракции возрастал с 34 до 48%, в то время как выход газа и твердого остатка снижался. В пиролизных маслах содержание тяжелых компонентов уменьшалось, а содержание легких масел ($n-C_{12+}$) увеличивалось с 78% без СНП до 83% с СНП, особенно резко возрастало содержание компонентов C_{10} . Содержание лимонена (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1) в жидкой фракции увеличивалось с 7,5% для термической деструкции до 13,6%. Роль СНП заключается в повышении интенсивности взаимодействия между шинной резиной и каталитической системой при пиролизе.

В качестве катализаторов были апробированы и другие цеолитные системы. Изучалось влияние кислотных катализаторов на основе цеолитов HZSM-5, HY, Hbeta на распределение летучих продуктов (газ, неароматическая фракция C₅₋₁₀, ароматическая фракция C₁₀₋ и мазут) пиролиза шин в микрореакторе с быстрым нагреванием. Результаты сравнивали с термическим пиролизом шин. Использование катализатора *in situ* уменьшало температуру пиролиза на 50 К (до 723 К) и значительно увеличивало выход газов и легкой ароматической фракции C₁₀₋ за счет снижения выхода неароматической фракции C₁₀₋. Выход мазута возрастал незначительно. HY-цеолит приводил к образованию более тяжелых структур мазута и ароматики C₁₀₋, HZSM-5 был более эффективен в образовании газов и снижении молекулярного веса ароматической фракции C₁₀₋. Цеолит HBeta имел промежуточное поведение. Использование цеолита HZSM-5 при 723 К эффективно увеличивало (с 2 до 20%) выход газов с высоким содержанием этилена и пропилена.

Кроме того, изучалась возможность проведения термодеструкции резины в присутствии воздуха, фенола в качестве катализатора и смазочных масел. Проводили окислительный крекинг в автоклаве под давлением 7 атм, используя 0,8% фенолов, при различной температуре и времени реакции смесей шинной крошки и смазочных масел, взятых в различных соотношениях. Основными продуктами крекинга являются пиролитические газы, масла и кокс. Газовая хроматография показала, что повышение температуры и времени реакции приводит к увеличению легкой фракции и снижает долю тяжелых фракций. Оптимальные условия крекинга: соотношение масло : резина, равное 1 : 0,5, давление воздуха – 0,7 МПа, температура – 450°C, время реакции – 45 мин. Полученные газы могут быть использованы для обогрева или в качестве сырьевого источника.

Преимущество технологий пиролиза отходов шин – это отсутствие специальной подготовки шин, в частности измельчения. Практически все технологии пиролиза автономны, поскольку сами обеспечивают себя необходимым теплом. Кроме того, в результате процессов пиролиза практически не образуется отходов.

Недостатками пиролитических технологий является сложность управления, необходимость обеспечения герметичности установок, сложность разделения образующихся фракций, высокий выход углерода и, как следствие, закоксовывание реактора.

Неблагоприятно выглядят установки пиролиза резинотехнических отходов и в плане пожарной безопасности. При попадании кислорода в зону пиролиза происходит возгорание как продуктов пиролиза, так и самой резины, которая в присутствии кислорода начинает гореть уже при 150°C. Одним из наиболее серьезных недостатков пиролитических процессов переработки отходов шин является сложность разделения суспензии тонкодисперсного углерода и жидкой фракции. Существенным недостатком является то, что происходит многократное разбавление продуктов пиролиза газами, а это приводит к снижению калорийности получаемого топлива. Довольно сложной представляется задача очистки отходящих газов от высокодисперсного углерода, образующегося в результате пиролиза.

Важным направлением переработки шин и РТИ является их *термическое растворение* в различного рода водорододонарных растворителях. В качестве растворителей исследовались: тетралин, додекан, полиалкилбензолы, гудрон, антраценовая фракция (АФ), отработанные масла, разные нефтяные фракции. Различные способы проведения процесса предполагают использование разного рода добавок (алкил иодиды, металлы переменной валентности и т. д.) в качестве инициаторов либо катализаторов процесса. Температура процесса составляет 200–400°C, давление – 1,0–6,5 МПа. В результате термического ожигения резины получают жидкие продукты с максимальным выходом. Они могут использоваться как топливо либо как сырье для нефтехимического синтеза.

Пожалуй, самый экологически чистый способ переработки старых шин запатентован в Колумбийском университете (США). В специальной емкости они подвергаются биологическому разложению с помощью микробов. В итоге получается порошок для удобрения полей.

5.3. Состав, свойства и направления использования продуктов переработки изношенных шин

В соответствии с вышеперечисленными методами продукты переработки амортизованных шин имеют самый разнообразный состав и применение.

5.3.1. Резиновая крошка. Она является одним из наиболее распространенных продуктов переработки амортизованных шин. В самостоятельном виде ее не применяют. Она является компонентом или базисной основой при получении другой продукции. В табл. 25 приведен фракционный состав измельченного вулканизата, полученного различными методами.

Таблица 25

Фракционный состав измельченного вулканизата

Способ измельчения	Содержание фракции, %, с размерами частиц, мм						
	>3	2,0–3,0	1,5–2,0	1,0–1,5	0,35–1,0	0,25–0,35	<0,25
Высокоскоростной рез: – роторный измельчитель	–	–	–	–	3,4	5,6	91,0
– дисковый измельчитель	–	–	38,6	28,6	22,8	7,2	2,5
Криогенное измельчение при –193°C: – 40 м/с	–	–	39,5	23,8	24,4	9,1	3,0
– 150 м/с	–	–	–	2,7	3,2	21,4	72,9
Скоростное ударное измельчение при 80–100°C и 180 м/с	21,7	5,3	16,3	14,5	20,9	9,08	–
Дисковая мельница «Унимак» при 80–100°C	–	–	55,4	22,2	17,0	3,7	1,2
Вальцы при 30–40°C	–	22,7	44,0	11,2	11,4	8,8	1,5

Свойства крошки, полученной разными методами, также различны. Крошка, полученная криогенным измельчением, приобретает гладкую поверхность, что ухудшает ее совместимость с другими полимерами и, в первую очередь, с каучуками.

Возможные направления использования резиновой крошки:

1) порошковая резина с размерами частиц от 0,2 до 0,45 мм применяется в качестве добавки (5–20%) в резиновые смеси для изготовления новых автомобильных покрышек, массивных шин и других резинотехнических изделий. Использование резинового порошка с высокоразвитой удельной поверхностью частиц (2500–3500 см²/г), получаемой при его механическом измельчении, повышает стойкость шин к изгибающим воздействиям и удару, увеличивает срок их эксплуатации;

2) порошковая резина с размерами частиц до 0,6 мм используется в качестве добавки (до 50–70%) при изготовлении резиновой обуви и других резинотехнических изделий. При этом свойства таких резин (прочность, деформируемость) практически не отличаются от свойств обычной резины, изготовленной из сырых каучуков;

3) порошковая резина с размерами частиц до 1,0 мм может применяться для изготовления композиционных кровельных материалов (рулонная кровля и резиновый шифер), подкладок под рельсы, резинобитумных мастик, вулканизированных и невулканизированных рулонных гидроизоляционных материалов;

4) порошковая резина с размерами частиц от 0,5 до 1,0 мм используется в качестве добавки для модификации нефтяного битума в асфальтобетонных смесях.

Следует привести некоторые результаты исследования влияния порошковой резины на эксплуатационные свойства асфальтобетона:

– применение резиновой крошки в асфальтобетоне в 2 раза повышает коэффициент сцепления на мокром покрытии. На сухом покрытии существенных изменений нет;

– при использовании резиновой крошки с размерами частиц от 0 до 1,0 мм трещиностойкость возрастает на 30%. С уменьшением размера частиц трещиностойкость увеличивается. Особенно эффективно применение частиц крошки от 0,14 мм и меньше. Частицы меньше 0,08 мм за время перемешивания распадаются, составляющие модифицируют битум, улучшая его свойства;

– при небольших размерах частиц крошка распределяется по массе асфальтобетонной смеси более равномерно, повышая упругую деформацию при отрицательных температурах;

– объем дробленой резины в составе таких усовершенствованных покрытий должен составлять около 2% от массы минерального материала, т. е. 60–70 т на 1 км дорожного полотна. При этом срок эксплуатации дорожного полотна увеличивается в 1,5–2 раза.

Порошки резины (размерами частиц от 0,5 до 1,0 мм) используются также в качестве сорбента для сбора сырой нефти и жидких нефтепродуктов с поверхности воды и почвы, для тампонирования нефтяных скважин, гидроизоляции зеленых пластов и т. д. Резиновая крошка с размерами частиц от 2 до 10 мм применяется при изготовлении массивных резиновых плит для комплектования трамвайных и железнодорожных переездов, отличающихся длительностью

эксплуатации, хорошей атмосферостойкостью, пониженным уровнем шума и современным дизайном; спортивных площадок с удобным и безопасным покрытием; животноводческих помещений и т. д.

5.3.2. Регенерат. Длительное время значительную экономию каучука и других составляющих резиновых смесей в шинной промышленности, промышленности РТИ и резиновой обуви обеспечивало применение регенерата, получаемого из резиносодержащих отходов, главным образом, изношенных шин.

Практически весь шинный и камерный регенерат используется для изготовления резиновых изделий различного назначения в шинной промышленности, производстве РТИ и резиновой обуви.

В шинной промышленности шинный регенерат применяется в каркасных резинах грузовых и сельскохозяйственных покрышек, а также в покрышках для внутризаводского транспорта, массивных шинах и боковинах. В США допускается использование регенерата в более дешевых протекторных заготовках для наложения беговой дорожки при ремонте покрышек.

Регенерат из резин на основе бутилкаучука можно применять в смесях на основе натурального каучука и бутадиен-стирольного каучука для улучшения их адгезии. Использование этого регенерата для внутренней обкладки бескамерных шин существенно уменьшает газопроницаемость по сравнению с обкладкой на основе натурального каучука примерно в 5 раз.

В резинотехнической промышленности регенерат применяют в производстве рукавов, ремней, прокладок и других изделий. Некоторые неотчетственные изделия: садовые поливные шланги, технические пластины, бытовые коврики, педали велосипедов и т. д. — можно изготавливать из шинного регенерата. Бутиловый регенерат можно применять в производстве оконных уплотнителей для автомобилей, радиаторных шлангов и других изделий.

Шинный регенерат используют в производстве резиновой обуви: в подошвенных резиновых смесях для формовых сапог и ботов, во внутренних деталях клееной обуви и каблуках для формовой обуви. При производстве губчатых изделий может применяться регенерат, полученный из резин на основе каучуков общего назначения и бутилкаучука. Введение в смеси небольших количеств бутилового регенерата придает изделиям большую однородность и обеспечивает получение более плотной оболочки.

На основе регенерата получают адгезивы, отличающиеся высоким сопротивлением старению и хорошей адгезией к разнообразным материалам. Недостатки этих адгезивов – низкая стойкость к действию растворителей и черный цвет.

Низкосортный шинный регенерат используется для производства плит, применяемых при покрытии полов животноводческих помещений, спортивных площадок, беговых дорожек, резинового шифера и т. д.

Использование регенерата, получаемого традиционными технологиями, ограничивается тем, что при девулканизации разрушаются не только межмолекулярные, но и внутримолекулярные связи. Снижается молекулярная масса каучука и, как следствие, ухудшаются основные свойства получаемого продукта. Введение девулканизата в первичную сырую резину существенно снижает прочность и деформируемость получаемых из таких смесей резиновых изделий. Однако сегодня проводятся разработки способов получения регенерата, которые позволят расширить область его применения.

5.3.3. Продукты пиролиза. Как было отмечено выше, в результате процесса образуются газообразные, жидкие и твердые продукты. Можно предположить, что в их состав будут входить как фрагменты резинотехнической смеси, так и продукты их деструкции.

В газовой фазе продуктов пиролиза резин следует ожидать наличия серосодержащих, азотсодержащих и кислородсодержащих веществ, простых углеводородов и сложных полициклических ароматических веществ. Газ пиролиза резины состоит преимущественно из углеводородов и водорода. На состав газа существенно влияет и способ проведения процесса и, в первую очередь, наличие в пиролизной системе окислительных агентов и инертных разбавителей (табл. 26).

Газы обычно используются в качестве топлива в самом процессе. Избыток газа может применяться для получения пара или горячей воды также на месте производства. Передача газа по трубопроводам экономически нецелесообразна.

Получаемые в процессе пиролиза жидкие продукты – смолы в основном предлагается использовать в качестве топлива либо топливных компонентов. Они отличаются от нефтяного топлива (табл. 27).

Единственным их преимуществом является низкое содержание серы. Необычно высокое содержание кислорода резко ухудшает все остальные свойства смолы и создает значительные трудности в использовании ее в качестве топлива. Смола имеет высокую вязкость, застывает при хранении и является весьма коррозионно-активной. Перекачивать ее необходимо при температуре не ниже 70°C, однако долго хранить при этой температуре нельзя, так как смола полимеризуется и вязкость ее еще больше возрастает.

Таблица 26

Состав и свойства газов пиролиза резины

Способ проведения процесса	Температура пиролиза, °С	Выход газа, м ³ /т	Состав газа, об. %						Теплота сгорания, мДж/м ³
			C _n H _m	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂ + H ₂ S	N ₂ + O ₂	
Пиролиз во вращающейся печи с наружным обогревом	500	36,5	72,7	13,1	13,1	1,2	–	–	65,8
	600	80,4	56,1	21,6	20,3	2,0	–	–	55,7
	700	128	43,7	29,4	25,4	1,5	–	–	51,1
	800	256	34,3	33,6	31,2	0,9	–	–	45,2
Пиролиз в косвенно нагреваемом псевдоожиженном слое	750	200	15,9	44,3	30,4	6,4	3,0	–	42,3
Пиролиз в псевдоожиженном слое на воздушном дутье	450	103	3,0	3,6	–	0,9	8,8	84,5	3
	500	–	3,0	3,2	–	1,6	11,2	79,0	3

Таблица 27

Состав и свойства смолы пиролиза резины

Показатель	Значение
Выход, мас. % на сырье	47–52
Плотность d_4^{20}	0,9064
Зольность, мас. %	Следы
Вязкость при 20°C, мм ² /с	3,5
Температура вспышки (в открытом тигле), °С	32
Молекулярная масса	165
Элементный состав, %:	
– углерод	87,53
– водород	9,35
– сера	0,69
– кислород и азот	2,43

Окончание табл. 27

Показатель	Значение
Фракционный состав, об. %:	
– до 150°C	20
– до 200°C	46
– до 250°C	62
– до 300°C	75
– до 360°C	90

Проверена возможность использования смолы пиролиза изношенных шин в смеси с каменноугольной смолой в качестве связующего для брикетирования коксовой мелочи. Термообработанные брикеты, содержащие около 8,5% пиролизной смолы, обладали хорошей прочностью и влагостойкостью.

Фракцию смолы выше 180°C предлагается применять для производства пластификаторов, мягчителей или в качестве 10%-ной добавки к битуму для улучшения качества дорожных покрытий.

С повышением температуры пиролиза возрастает содержание ароматики в жидких продуктах. При температуре пиролиза 750–800°C они содержат 93–97% ароматических углеводородов. Такие смолы предлагается фракционировать с выделением бензола, толуола, нафталина и различных технических смол и масел. Фракционирование жидких продуктов, по-видимому, целесообразно, если получение их осуществляется на достаточно мощных пиролизных установках, а использование может быть обеспечено на месте производства.

В составе жидких продуктов пиролиза наряду со смолой образуется и вода в количестве 3–4%. Эта вода содержит значительное количество органики (100 г/л по ХПК) и должна обезвреживаться с применением биологических или термических методов.

Твердые остатки пиролиза амортизированных шин характеризуются прежде всего наполнителями, содержащимися в составе исходных резинотехнических композиций для их производства. Для производства адсорбентов подходят такие резиновые композиции, которые в своем составе имеют технический углерод в качестве наполнителя. Сорбционные свойства углеродных остатков, образующихся при пиролизе образцов шин при температуре 650°C с изотермической выдержкой в течение 30 мин, характеризуются следующими параметрами: выход – 41%; адсорбционная емкость по бензолу – 247 мг/г, по йоду – 21 мг/г, по метиленовому голубому –

40 мг/г; элементный состав углеродных остатков пиролиза составляет (мас. %): С – 84,3; Н – 0,3; N – 0,4; S – отсутствует; зольность – 14,6. Углеродные остатки пиролиза соответствующих вулканизатов характеризуются преобладанием микропористой структуры и независимостью адсорбционных свойств от зольности. Находящаяся в углеродных остатках сера не оказывает отрицательного влияния на адсорбционные свойства этих продуктов, хотя может вызывать необходимость операций газоочистки при их активировании, например, водяным паром.

Пиролизом изношенных покрышек возможно получение активных углей, пригодных для использования даже в процессах газоочистки. Наряду с этим активированные угли можно применять для детоксикации почв, которые загрязнены пестицидами и токсинами. Использование активированных углей при внесении удобрений обеспечивает пролонгацию их эмиссии в почву.

5.3.4. Суспензия резины в нефтепродуктах. Одним из полупродуктов сольволиза резины смесью изопарафиновых, нафтеновых и нафтено-ароматических углеводородов является суспензия резины – темная густая масса. В состав суспензии входят нерастворимые в органических средах ингредиенты: технический углерод, антиоксиданты, наполнители и т. д., которые находятся во взвешенном состоянии; парафины и ненасыщенные соединения. Данный продукт можно использовать для производства сульфокислого маслорастворимого ПАВ, активные группы которого обладают электронодонорными свойствами по отношению к ионам металлов. Значит, он должен быть ингибитором анодного действия. Принимая во внимание то, что маслорастворимые ингибиторы коррозии анодного действия высокоэффективно защищают черные и цветные металлы, представляло интерес использовать сульфопродукт в качестве присадки в антикоррозионных эпоксидных ненаполненных композициях. При введении в состав износостойкого полимерного покрытия, состоящего из эпоксидной смолы ЭД-20 – 100 мас. ч., дибутилфталата – 10 мас. ч., полиэтиленполиамин – 10 мас. ч. и синтезированного сульфопродукта – 2 мас. ч., наблюдается улучшение антикоррозионных свойств.

Нитропродукт суспензии резины также можно использовать как маслорастворимое ПАВ, которое вводится в состав эпоксидных покрытий для улучшения их антикоррозионных свойств.

Суспензию резины можно применять при получении покрытий для древесины, черных металлов и кожи, для производства черного лака, в качестве основного продукта при изготовлении гидроизоляционного материала, мягчителя для резиновых смесей, повышающего их физико-механические показатели, а также в качестве добавки при изготовлении протекторных лент.

Ее можно использовать как модифицирующую добавку для эластомерных композиций, заменяя техническое масло, стеарин и парафин в ее составе. Суспензия резины составляет основу обувного крема, благодаря которой он обладает повышенными водостойкими свойствами, черным блестящим цветом и способствует образованию стабильного состава при хранении.

Преимущество применения суспензии резины при производстве различных покрытий заключается в том, что она, являясь углеводородным сырьем, получается из отходов, что удешевляет получение покрытия в виде черного лака и решает проблему экологии, не ухудшая свойств потенциальных покрытий.

Другие способы сольволиза позволяют получать сырье для нефтехимического синтеза, котельное топливо, высокооктановые компоненты бензина, гидро-, тепло-, шумоизоляционные материалы, анодную массу для электротермических и электрохимических производств. При использовании в качестве растворителя тяжелого нефтяного остатка можно получать битум, который применяется при строительстве дорог, в гидроизоляционных и антикоррозионных составах.

6. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Рециклинг и использование вторичных материалов – обязательная и быстроразвивающаяся отрасль экономики промышленно развитых стран. Наиболее прогрессивным является рециклинг (отходы предыдущего производственного цикла непосредственно включаются в следующий цикл производства полезных продуктов, минуя операцию длительного складирования).

Отсутствие технологий рециклинга приводит к накоплению большого количества отходов. В Беларуси только в специальных местах захоронения уже находится почти 700 млн. т: миллионы тонн фосфогипса (Гомель), солевых шламов (Солигорск), лигнина (Бобруйск, Речица), продуктов обработки камня (Микашевичи) и др. Ежегодно образуется еще 16–20 млн. т промышленных и бытовых отходов.

В мире уже накоплен значительный опыт утилизации отходов. Нарастает в этой области научно-технический потенциал и в нашей стране.

Наиболее актуальной для нашей республики является широкомасштабная организация переработки таких вторичных материальных ресурсов, как отходы химических производств, военных запасов, полимеров и т. д.

Известно, что в среднем при изготовлении различных изделий из повторно используемых материалов (макулатура, полимеры, металл, стекло, резина, хлопок, синтетические ткани и волокна) сохраняется в 4 раза большее количество энергии, чем при использовании первичных материалов. Гораздо реже сообщается об экологическом эффекте применения отходов.

Во многих странах действуют программы управления отходами, включающие стадии: сбора, сортировки, сертификации, повторного использования и, при необходимости, складирования и захоронения. В индустриально развитых странах промышленность переработки отходов достигает 8–10% ВВП.

Согласно действующему природоохранному законодательству – Закону Республики Беларусь «Об обращении с отходами», вторичными материальными ресурсами в республике считаются те отходы, которые могут быть вовлечены в гражданский оборот и для которых в Республике Беларусь имеются объекты по использованию этих отходов.

В нашей стране действует государственная программа сбора (заготовки) и переработки вторичного сырья. Она направлена на увеличение объемов сбора (заготовки) вторичного сырья и удовлетворение в нем потребностей перерабатывающих организаций республики, что позволит сократить импорт основных видов вторичного сырья.

В 2008 г., как отмечают специалисты, в Беларуси образовалось около 3 млн. т твердых коммунальных отходов. При этом их значительная часть вывозится на полигоны захоронения, что приводит к постоянному изъятию из оборота земельных ресурсов, увеличению степени загрязнения окружающей среды, хотя часть этих отходов может быть использована в качестве вторичного сырья.

Основные виды вторичных материальных ресурсов представлены отходами бумаги и картона, стекла, полимеров, текстиля, резины.

В настоящее время вторичные ресурсы вовлекаются в оборот через сеть приемных (заготовительных) пунктов сбора (заготовки) вторичного сырья (далее – приемные пункты), систему раздельного сбора коммунальных отходов посредством установки специальных контейнеров для сбора отдельных видов вторичного сырья, сортировку отходов на станциях (пунктах) сортировки коммунальных отходов.

В целях систематизации и более эффективного вовлечения вторичных ресурсов в государственной программе определены основные направления работы и первоочередные мероприятия по предотвращению загрязнения окружающей среды при обращении с отходами и использованию их в качестве вторичных материальных ресурсов, а также задания по сбору (заготовке) вторичного сырья.

Кроме того, в государственной программе предусматриваются меры по совершенствованию системы сбора (заготовки) вторичных материальных ресурсов, включая создание заводов (производств) по переработке вторичных материальных ресурсов, переработке отходов асфальтобетона и строительных отходов, региональных центров по сбору отходов в качестве вторичного сырья, в том числе отходов сложной бытовой техники, транспортных средств; оснащение организаций, осуществляющих сбор (заготовку) вторичных материальных ресурсов, специальной техникой и оборудованием; работу с населением по проблемам обращения с коммунальными отходами и использования их в качестве вторичного сырья.

Изделия из полимерных материалов получают все более широкое применение при выполнении бытовых и технических потребностей общества. Значительная часть этих изделий имеет предельно короткий ресурс использования (упаковочные материалы, тарные изделия, посуда, некоторые медицинские изделия разового применения и т. д.). Завершив назначенное применение, эти изделия переходят в разряд отходов и требуют выделения средств на проведение специальных мероприятий по обращению с ними. В Беларуси таких отходов порядка 150 тыс. т, из них около 14 тыс. т полиэтилентерефталата (ПЭТ), также образуется значительное количество отходов полиэтилена, поливинилхлорида, полипропилена и полистирола, и их образование имеет тенденцию к устойчивому росту. Следует отметить, что на сегодняшний день доля переработанного пластикового мусора составляет около 12%. Остальные 88% ПВХ, ПЭТФ, полистирола, полипропилена, полиэтилена и ламинита сжигают или вывозят на свалку. В то время как в естественных условиях, по оценкам специалистов, период распада (разложения) ПЭТ составляет 120–150 лет.

Практически весь спектр отходов пластмасс может быть подвергнут повторной переработке и использован. Существует большое количество источников полимерных отходов. Из них можно выделить три основных:

- 1) отходы производства полимеров, из которых, собственно, и изготавливают пластмассу. Такой вид отходов менее технологичен и служит в основном для изделий, не требующих высокого качества изготовления;

2) брак и отходы производства (технологические остатки). Этот вид отходов напрямую добавляют в материал изготавливаемых изделий, предварительно измельчив его до размеров исходного материала;

3) бытовые отходы (пластиковая мебель, кульки, предметы быта, детские игрушки и т. п.).

Учитывая, что управление оборотом упаковочных материалов и отходами упаковки требует создания системы максимально возможной степени возврата упаковки и отходов упаковки в хозяйственный оборот, по предложению Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды было принято постановление Совета Министров от 27.02.2003 г. № 261 «О некоторых вопросах обращения с отходами пластмасс». Во исполнение данного правительственного решения Министерство природных ресурсов реализует необходимые организационные, юридические, экономические и технические мероприятия. Так, утвержден норматив снижения вредного воздействия отходов пластмасс на окружающую среду из расчета 20% (с 01.07.2004 г.) от ежегодного количества применяемой пластмассовой тары и перечень пластмассовой тары, в отношении которой устанавливается этот норматив (бутыли, бутылки, флаконы, аналогичные изделия из ПЭТ, полипропилена, полиэтилена, полистирола).

За время реализации решений правительства Министерством природных ресурсов сформированы базы данных по субъектам хозяйствования, которые принимают меры по снижению вредного воздействия на окружающую среду отходов пластмасс (247 субъектов: 170 субъектов, являющихся производителями продукции, упакованной в пластмассовую тару, и 77 субъектов, реализующих продукцию в пластмассовой таре в качестве импортеров или первых покупателей). Кроме того, заключение Министерства природных ресурсов на осуществление деятельности по сбору (заготовке) и переработке отходов из ПЭТ получили 11 субъектов. Базы данных по этим вопросам постоянно пополняются.

Суммарная годовая производственная мощность предприятий, имеющих заключение Министерства природных ресурсов, по переработке отходов ПЭТ составляет около 5 тыс. т, что позволяет им переработать весь объем отходов ПЭТ в пределах норматива.

Для решения технологических проблем переработки отходов тары из пластмасс Белорусским государственным институтом по стандартизации и сертификации по договору с Министерством

природных ресурсов разрабатывается проект стандарта «Тара потребительская полимерная. Общие технические условия», который позволит унифицировать использование пластмассовой упаковки в республике. По заданию Министерства природных ресурсов Белорусским государственным технологическим университетом, предприятием РУП СКТБ «Металлополимер» совместно с другими заинтересованными осуществляется определение перспективных направлений переработки отходов пластмасс и разработка технологических линий отечественного производства.

Основные меры по ее формированию уже определены:

– разработка системы классификации и маркировки упаковки, а также идентификации используемых для ее изготовления материалов;

– создание государственных программ, обеспечивающих сбор и переработку использованной упаковки и/или упаковочных отходов;

– переработка до 45% общей массы отходов от упаковочных материалов;

– создание государственных баз данных о значимости, характеристиках и количествах различных видов упаковки (включая информацию о токсичности, которой могут обладать упаковочные материалы и применяемые в их производстве вещества).

В настоящее время в республике действуют производства по сбору и переработке отходов черного и цветного лома, древесины, стеклобоя, пластмасс (полиэтилен, полипропилен, полистирол), макулатуры, изношенных автошин и пр. Имеются производства по утилизации токсичных ртутьсодержащих отходов.

Например, ЗАО «Витебский завод полимерных изделий» осуществляет сбор (заготовку) и переработку отходов пластмасс в целях снижения их вредного воздействия на окружающую среду. Предприятие изготавливает пленку из вторичного полиэтилена (техническую), а также из переработанных отходов получает сырье:

- 1) полистирольное вторичное, дробленое;
- 2) полиэтилентерефталатное вторичное, дробленое;
- 3) полипропиленовое вторичное, гранулированное (регранулят);
- 4) полиэтиленовое высокого давления вторичное, агломерированное или гранулированное (регранулят);
- 5) полиэтиленовое низкого давления вторичное, дробленое или гранулированное (регранулят);
- 6) полиамидное вторичное, дробленое.

Пленка из вторичного полиэтилена используется для сельскохозяйственных нужд, строительства, мелиорации, тепло- и гидроизоляции.

ОДО «БиоТэк» специализируется на выпуске оборудования для переработки автошин и отходов резины, также предприятие занимается переработкой автомобильных покрышек и получением углерода технического (П-803).

Производство состоит из следующих участков:

- склад сырья (изношенные автопокрышки);
- участок дробления и просушки твердого остатка (углерода);
- участок помола и упаковки углерода технического;
- склады готовой продукции;
- склад жидкого топлива;
- склад технического углерода;
- участок складирования металлолома (металлокорд).

Исходное сырье собирается и свозится автотранспортом на склад сырья и затем, по мере необходимости, подается в приемный бункер реактора.

Сырье в реакторе подвергается разложению при температуре примерно 450°C, в процессе которого получают полупродукты: газ, жидкотопливная фракция, углеродсодержащий остаток и металлокорд. Газ возвращается в топку реактора для поддержания процесса. Углеродсодержащий остаток после охлаждения подвергается магнитной сепарации с целью отделения проволоки металлокорда.

Металлокорд направляется на склад для дальнейшей отгрузки. Твердый остаток сушится, измельчается, упаковывается в мешки по 25 кг и поступает на склад готовой продукции. Жидкая фракция направляется на склад топлива.

Предлагаемый процесс гарантирует защиту окружающей среды от выделения летучих токсичных (как впрочем, и нетоксичных) соединений и решает проблему 100%-ного использования всего отработанного материала.

Мазут по своим показателям соответствует ГОСТ 1058-99, массовая доля содержания серы – 0,6%.

Технический углерод, содержащий 92–99% чистого углерода, в технологическом процессе направляется на облагораживание, в результате чего получают углерод-углеродные материалы для металлургии и/или электропроводный технический углерод.

Из углерод-углеродных материалов для металлургии возможно изготовление искусственных алмазов, канцтоваров, щеток для электродвигателей, химических источников тока, электропроводящих экранов шахтных кабелей. Данные материалы используются и в качестве наполнителя для изготовления резиносодержащих изделий.

Металлолом (металлокорд очищенный) – высоколегированная сталь, по своим показателям соответствует ГОСТ 1058-99.

Такое производство является экологически чистым предприятием, обладающим безотходной технологией. В условиях проведения процесса рециклинга шин диоксины не образуются. Проведенные исследования показали возможность безопасного использования вторичного материала после утилизации автомобильных шин на производстве потребителями: предприятиями нефтепереработки и нефтехимии, металлургической, электрокабельной промышленности и т. д.

Получаемый углерод технический П-803 малоактивный, с низкой маслостойкостью и высоким показателем дисперсности, может применяться:

- 1) в качестве усилителя при производстве резины;
- 2) в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности, для окрашивания искусственных кож, пластмасс и синтетических волокон, бетона, цемента, строительных смесей;
- 3) в качестве антипригарного покрытия на литейно-механических предприятиях;
- 4) для приготовления различных пигментов и пигментных паст, печатной краски и т. д.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Об обращении с отходами: Закон Респ. Беларусь, 20 июля 2007 г., № 271-З / Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://pravo.by/main.aspx?guid=3871&p0=h10700271&p2={NRPA}>. – Дата доступа: 26.03.2012.

2. Горшков, Р. К. Использование вторичных ресурсов в промышленности строительных материалов: методология и практика / Р. К. Горшков. – М.: Экслибрис-Пресс, 2004. – 288 с.

3. Никулин, Ф. Е. Утилизация и очистка промышленных отходов / Ф. Е. Никулин. – Л.: Судостроение, 1980. – 231 с.

4. Никулин, С. С. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза / С. С. Никулин. – М.: Химия, 1989. – 240 с.

5. Штарке, Л. Использование промышленных бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке; пер. с нем. В. В. Михайлова; под ред. В. А. Брагинского. – Л.: Химия, 1987. – 175 с.

6. Лотош, В. Е. Технология основных производств в природопользовании / В. Е. Лотош. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 1998. – 536 с.

7. Лотош, В. Е. Экология природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 2000. – 540 с.

8. Гуревич, Д. А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей / Д. А. Гуревич. – М.: Химия, 1980. – 158 с.

9. Лысухо, Н. А. Образование отходов и их переработка в Республике Беларусь / Н. А. Лысухо. – Минск: ОДО «ЛОРАНЖ-2», 2001. – 47 с. – (Обзорная информация / БНИЦЭкология, Нац. выделенный центр ИНФОТЕРРА в Респ. Беларусь).

10. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 588 с.

11. Пальгунов, П. П. Утилизация промышленных отходов / П. П. Пальгунов, М. В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 347 с.

12. Аристархов, Д. В. Паровой термолиз органических отходов / Д. В. Аристархов, Н. Н. Егоров, Г. И. Журавский. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2001. – 134 с.

13. Ручкина, О. И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья / О. И. Ручкина // Инженерная экология. – 2004. – № 1. – С. 2–17.

14. Никольский, В. Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов / В. Г. Никольский // Ресурсосберегающие технологии: Экспресс-информация. – 2002. – № 13. – С. 12–19.

15. Остаева, Г. Ю. Полимерные отходы и окружающая среда / Г. Ю. Остаева, И. М. Потапов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация ВИНТИ. – 2003. – № 1. – С. 36–49.

16. Милицкова, Е. А. Переработка отходов пластмасс / Е. А. Милицкова, И. И. Потапов. – М.: ООО «Авис Оригинал», 1997. – 159 с.

17. Зайцев, Н. К. Методика химического анализа нефтезаводских шламов и нефтяных остатков. Разделение шлама на компоненты и анализ водной фазы / Н. К. Зайцев, Д. О. Сидоренко, С. В. Мещеряков // Технологии нефти и газа. – 2008. – № 5. – С. 60–64.

18. Шпербер, Е. Р. Источники образования нефтешламов и методы их утилизации / Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 2. – С. 53–56.

19. Муштаев, В. И. Сушка дисперсных материалов / В. И. Муштаев, В. М. Ульянов. – М.: Химия, 1988. – 351 с.

20. Шпербер, Е. Р. Методы переработки нефтеотходов / Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 3. – С. 51–55.

21. Глазин, И. Л. Пиролиз твердых отходов нефтеперерабатывающей промышленности / И. Л. Глазин, В. Н. Петров, Т. А. Тимофеев. – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981. – 56 с.

22. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации / Р. Р. Ибаишулин [и др.] // Экологическая и промышленная безопасность. – 2006. – № 11. – С. 116.

23. Иванова, И. К. Углеводородные растворители на основе гексана для удаления органических отложений нефти Иреляхского

месторождения / И. К. Иванова, Е. Ю. Шиц // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/ivanova/ivanova_2.pdf. – Дата доступа: 06.12.2008.

24. Мухамедьянова, А. Х. Исследование возможности использования парафиновых отложений в качестве сырья парафиновосковой композиции / А. Х. Мухамедьянова, Р. Г. Нигматуллин, Р. Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 10. – С. 21–22.

25. Состав для консервации металлических изделий, преимущественно нефтепромыслового оборудования, при межоперационном хранении и перевозке: пат. 2255102 Российская Федерация, МПК⁷ C09D 195/00, C09D 5/20 / Т. А. Сюр, В. В. Семенов, А. В. Каторгина; заявитель и патентообладатель ООО «ПермНИПИ-нефть». – № 2004107196/04; заявл. 10.03.2004; опубл. 27.06.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 18. – С. 9.

26. Ручкинова, О. И. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи / О. И. Ручкинова, А. Г. Мелехин // Пермский государственный технический университет [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://sibirinvest.ru/doc/section41.pdf>. – Дата доступа: 06.12.2008.

27. Гидроизоляционное покрытие: пат. 2301206 Российская Федерация, МПК⁷ C04B 26/26 / Я. И. Вайсман, В. Н. Коротаев, Т. В. Воронкова, Д. С. Белозеров; заявитель и патентообладатель Перм. гос. техн. ун-т. – № 2005137675/03; заявл. 02.12.2005; опубл. 20.06.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 17. – С. 5.

28. Грушова, Е. И. Утилизация асфальтосмолопарафиновых отложений: анализ состояния проблемы / Е. И. Грушова, М. В. Рафальская, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 61–63.

29. Способ выделения парафинов из асфальтосмолопарафиновых отложений: пат. 14049 Респ. Беларусь, МПК (2009) C 10G 73/00 / Е. И. Грушова, М. В. Рафальская, А. И. Юсевич; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20090859; заявл. 11.06.2009; опубл. 28.02.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 1. – С. 107.

30. Способ выделения парафинов из асфальтосмолопарафиновых отложений: пат. 13643 Респ. Беларусь, МПК (2009) C 10G 73/00 /

Е. И. Грушова, М. В. Рафальская, А. И. Юсевич, А. О. Шруббок; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20090824; заявл. 04.06.2009; опубл. 23.06.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 5. – С. 105.

31. Перспективы использования нефтешламов в составе топливных композиций / А. О. Шруббок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 57–60.

32. Грушова, Е. И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем / Е. И. Грушова, А. О. Шруббок, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.

33. Демина, А. Л. Как отмыть «Черное золото»: О ликвидации нефтяных загрязнений / А. Л. Демина // Энергия. – 2000. – № 10. – С. 51–54.

34. Фрязимов, В. В. Сжигание нефтешламов и активных илов на нефтеперерабатывающих заводах / В. В. Фрязимов // Промышленное производство. – 2006. – № 4. – С. 2–4.

35. Использование отходов нефтехимических производств / А. М. Яценко [и др.] // Экология и ресурсосбережение. – 2000. – № 3. – С. 47.

36. Заякин, С. Л. Переработка отходов нефтепродуктов / С. А. Заякин // Промышленное производство. – 2006. – № 3. – С. 11–16.

37. Установка утилизации обводненного нефтепродукта: пат. 2293817 Российская Федерация, МКП⁸ 2194738С1, 20.12.2002.SU 1507433А / И. Р. Хайрудинов; заявитель и патентообладатель ГУП «Институт нефтехимпереработки» АН Республики Башкортостан. – № 32194738/04; заявл. 29.04.2002; опубл. 20.12.2002 // Бюл. № 9. – 2002. – С. 6.

38. Шашкин, П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, И. В. Брайн. – М.: Химия, 1970. – 304 с.

39. Ишмаков, Р. М. Химмотология применения отработанных масел: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 13.10.95 / Р. М. Ишмаков; Уфимский гос. нефтяной техн. ун-т. – Уфа, 1995. – 24 с.

40. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки / Г. К. Лобачев [и др.]. – Волгоград: Изд-во ВГУ, 2005. – 175 с.

41. Овчинников, В. И. Производство капролактама / В. И. Овчинников, В. Р. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 263 с.

42. Дружинина, Ю. А. Переработка капролактамысодержащих стоков в адипиновую кислоту / Ю. А. Дружинина, И. Л. Глазко, С. В. Леванова // Экология и промышленность России. – 2008. – № 10. – С. 7–9.
43. Мизеровский, Л. Н. О влиянии качества капролактама на кинетику его полимеризации и свойства получаемого полимера / Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Н. В. Шоличев // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1973. – Т. 16, № 7. – С. 10–15.
44. Оптимизация стадии дистилляции капролактама / И. Л. Глазко [и др.] // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2006. – Т. L, № 3. – С. 15–18.
45. К вопросу о качестве капролактама и полиамида / С. Л. Карасева [и др.] // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2006. – Т. L, № 3. – С. 19–24.
46. Тихонова, И. А. Усовершенствование переработки отходов производства капролактама / И. А. Тихонова [и др.] // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43, № 2. – С. 158–160.
47. Амосова, И. С. Термический сольволиз углей и резины в органических растворителях в отсутствие молекулярного водорода: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 26.03.2005 / И. С. Амосова; Ин-т органического синтеза. – Екатеринбург, 2005. – 21 с.
48. Щербина, Е. И. Рециклинг эластомеров / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2011. – 83 с.
49. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 303 с.
50. Сталинский, Д. В. Получение альтернативных видов топлива из резиносодержащих отходов / Д. В. Сталинский, А. Л. Скоромный, А. М. Синозацкий // Экология и промышленность. – 2009. – № 2. – С. 53–59.
51. Тюленев, М. А. Переработка покрышек: достоинства и недостатки / М. А. Тюленев // Ресурсосберегающие технологии. – 2007. – № 19. – С. 3–16.
52. Государственная программа сбора (заготовки) и переработки вторичного сырья в Республике Беларусь на 2009–2015 годы [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://minpriroda.by>. – Дата доступа: 15.02.2012.
53. Макаров, В. М. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий / В. М. Макаров, В. Ф. Дроздовский. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

54. Никольский, В. Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов / В. Г. Никольский // Ресурсосберегающие технологии. – 2002. – № 13. – С. 12–15.

55. Лускин, Г. Г. Рециклинг шин: технологии и оборудование / Г. Г. Лускин // Твердые бытовые отходы. – 2009. – № 2. – С. 26–34.

56. Сапронова, И. А. Легкие бетоны с добавками техногенных отходов на основе резинотехнических изделий и зол ТЭС: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 17.04.2007 / И. А. Сапронова; Ивановский гос. архитектурно-строительный ун-т. – Иваново, 2007. – 20 с.

57. Шаховец, С. Е. Комплексная регулируемая механотермохимическая регенерация шинных отходов и технология производства изделий на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 24.04.2009 / С. Е. Шаховец; Санкт-Петербургский гос. технол. ин-т. – СПб., 2009. – 29 с.

58. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities / Qu Wei [et al.] // Polym. Degrad. and Stab. – 2006. – № 10. – P. 2389–2395.

59. Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions / Olazar Martin [et al.] // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 2008. – № 2. – P. 199–204.

60. Al-Amrousi, F. A. Gaseous fuels from degraded scrape rubber and used lube oil / F. A. Al-Amrousi, A. Y. El-Naggar // Energy Sources. – 2006. – № 8. – P. 651–659.

61. Газиханова, С. Дж. Разработка термохимических способов переработки вторичных эластомеров и композиционных материалов на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 29.11.1997 / С. Дж. Газиханова; ТашХТИ. – Ташкент, 1997. – 19 с.

62. Газиханова, С. Дж. Получение суспензии резины из изношенных шин / С. Дж. Газиханова, Г. В. Мухамедов, А. Б. Аловитдинов // Каучук и резина. – 1996. – № 2. – С. 42–43.

63. Ресурсосберегающие технологии переработки твердых отходов / В. С. Артамонов [и др.]. – СПб.: Гуманистика, 2008. – 312 с.

Учебное издание

Юсевич Андрей Иосифович
Грушова Евгения Ивановна
Куис Ольга Васильевна

**ВТОРИЧНЫЕ ВИДЫ
СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Е. С. Ватичкина*

Подписано в печать 10.12.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 9,8.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.