

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева»**

на правах рукописи



Хоперский Руслан Игоревич

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ «ХВОСТОВ»
СОРТИРОВКИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ТВЁРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО
ТОПЛИВА**

05.17.07 Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2022

Диссертационная работа выполнена на кафедре химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет»

Научный руководитель: **Бондаренко Антонина Викторовна**, доцент кафедры химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет», кандидат химических наук.

Официальные оппоненты: **Налетов Алексей Юрьевич**, профессор кафедры химической технологии углеродных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор, доктор технических наук.

Слюсарь Наталья Николаевна, профессор кафедры охраны окружающей среды федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», доцент, доктор технических наук.

Мурашов Владимир Ефимович, заместитель директора государственного казенного учреждения Московской области «Дирекция по организации обращения с отходами», доцент, кандидат технических наук.

Защита состоится «14» апреля 2022 г. в _____ на заседании Диссертационного совета РХТУ.2.6.02, при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте: <http://muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.02



Козловский Р.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и общая характеристика работы.

В настоящее время одним из важнейших направлений развития в мире является внедрение эффективных технологий глубокой переработки возобновляемого сырья и отходов. Особенно актуально это становится из-за удорожания ископаемого топлива, например, с начала 2021 года цена природного газа выросла в 8 раз. С другой стороны, широкое применение различных полимерных материалов в повседневной жизни изменило состав твердых коммунальных отходов (ТКО), которые теперь имеют высокую долю горючих углеводородных компонентов. Правительство РФ в январе 2018 года приняло «Стратегию развития промышленности по переработке отходов на период до 2030 года», которая рассматривает в качестве наиболее перспективного метода утилизации ТКО производство альтернативного твердого топлива, что и является целью исследования настоящей диссертационной работы. Твёрдое топливо из отходов (ТТО) или общепринятая в мировой литературе аббревиатура RDF (refuse derived fuel) – это готовый вид топлива с высокой теплотой сгорания, которое может использоваться как основной или дополнительный источник тепловой энергии. Однако, сложность производства RDF обусловлена нестабильностью морфологического состава ТКО, наличием экологически опасных фракций, а также присутствием материалов, которые пригодны для вторичной переработки, эти факторы требуют дополнительных исследований и разработки технологии, обеспечивающей стабильные показатели RDF. В рамках настоящего исследования в качестве сырья для RDF использована остаточная часть ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции регионального оператора АО «ЭкоПром-Липецк» - так называемые «хвосты» ТКО, энергетический потенциал которых при соответствующей подготовке сравним с твердым ископаемым топливом.

Наиболее энергоемкими являются промышленные печи строительной и металлургической индустрий, которые на сегодняшний момент преимущественно отапливаются природным газом. Поскольку запасы природного сырья постепенно истощаются, а цены, как упоминалось выше, на традиционные виды топлива значительно выросли, получение энергии из различных отходов с целью совместного применения с природным газом в таких печах является весьма актуальным. Также применение RDF в промышленных печах-реакторах приносит дополнительные преимущества: условия сжигания в печах обжига цементного клинкера позволяют после незначительной модернизации обеспечить экологическую безопасность использования RDF. Поэтому в диссертационной работе предложено использовать газ пиролиза RDF совместно с природным газом, что позволяет стабилизировать состав и теплоту сгорания газа, уменьшить затраты на традиционное топливо и исключает образование золы и примесей, ухудшающих показатели товарного продукта.

Таким образом, возможность квалифицированной энергетической утилизации ТКО, сокращение полигонного захоронения, ресурсосбережение при замещении части минерального топлива RDF делает тему диссертационных исследований безусловно актуальной.

Степень разработанности темы. В мире твердые коммунальные отходы постепенно рассматриваются как один из наиболее возобновляемых энергетических ресурсов, несмотря на то, что они представляют потенциальный риск для здоровья человека и окружающей среды. Максимальному использованию ресурсов ТКО посвящено не мало работ во всем мире, также были предприняты многочисленные усилия по развитию систематического обращения с ТКО в сочетании с технологиями обработки и использования их энергетического потенциала. Каждый регион мира имеет свои климато-экономические особенности, что сказывается на составе ТКО. Поэтому требуются передовые технологии для использования ресурсов ТКО, которые учитывают особенности конкретного региона.

Целью работы является научное обоснование и разработка технологии производства RDF из остаточной части ТКО после сортировки (так называемых «хвостов») на му-

соросортировочной станции с возможностью получения высококалорийного пиролизного газа для замещения части традиционного топлива или совместного их сжигания в энергоёмких производствах, а также снижение экологической нагрузки крупных муниципальных образований за счет существенного сокращения объемов полигонного захоронения ТКО.

Задачи исследования:

- определить морфологический состав и охарактеризовать качественно горючие компоненты остаточной части ТКО, подлежащих полигонному захоронению, на мусоросортировочной станции регионального оператора по обращению с твёрдыми коммунальными отходами г. Липецка;
- произвести оценку энергетического потенциала горючих фракций остаточной части ТКО и сравнить показатели с традиционными твёрдыми энергоресурсами;
- исследовать термическое поведение отдельных компонентов ТКО в процессе среднетемпературного пиролиза;
- произвести обоснование технологии переработки остаточной части ТКО для реализации энергетического потенциала и разработать методику производства твердого топлива из горючих фракций ТКО (RDF), а также изучить физико-химические свойства полученных по предложенной технологии топливных брикетов;
- исследовать состав газов пиролиза полимеров, а также пиролиза RDF, экспериментально определить материальный баланс процесса пиролиза RDF, провести сравнительную оценку эффективности использования природного газа и пиролизного газа RDF в печах-реакторах с целью обеспечения высокой теплоты сгорания топлива;
- экспериментально подтвердить эффективность использования доступного алюмосиликатного катализатора для повышения теплоты сгорания пиролизного газа, определить рекомендуемую дозировку катализатора при подготовке RDF;
- обосновать меры экологической безопасности применения твёрдого топлива на основе ТКО в качестве альтернативного энергоносителя для обогрева печей обжига цементного клинкера;
- разработать компьютерную модель процесса пиролиза RDF для оптимизации технологического режима и выполнить экономическое обоснование применения предложенной технологии переработки ТКО.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработано научно-технологическое обоснование эффективного получения и применения RDF топлива из остатков ТКО после промышленной сортировки, а также технология получения и использования продуктов пиролиза RDF для замещения части природного газа при обогреве промышленных печей-реакторов. На основании морфологического состава предложена брутто-формула топлива, рассчитана по составу и экспериментально определена теплота сгорания полученного топлива, показана энергетическая ценность сырья на уровне твердых горючих ископаемых.

2. С целью разработки технологии получения отопительного газа из RDF для частичной замены природного газа изучено термическое поведение в пиролизном процессе при варьировании температуры и скорости нагрева таких основных полимерных материалов, составляющих углеводородную компоненту «хвостов» ТКО, как полиэтилен высокого и низкого давления – ПНД и ПВД, полипропилен - ПП, полиэтилентерефталат - ПЭТ, экспериментально определен состав пиролизного газа отходов полимеров, рассчитана его теплота сгорания, экспериментально определены константы скорости пиролиза, исследована возможность применения монтмориллонита в качестве катализатора для увеличения выхода газа за счет сокращения образования жидких продуктов пиролиза.

3. Выполнен анализ условий сжигания RDF и пиролизного газа, предложены решения обеспечивающие экологическую безопасность использования данных энергоресурсов в промышленных печах на примере установки обжига цементного клинкера.

4. Разработана впервые компьютерная модель процесса пиролиза RDF в программном комплексе ChemCad, которая позволяет прогнозировать количество и средний состав

продуктов пиролиза, подобрать оптимальный режим работы реактора в зависимости от морфологического состава исходного топлива.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- определен типовой морфологический состав и технические характеристики остаточной части («хвостов») ТКО после сортировки на мусороперерабатывающем предприятии на примере промышленного города ЦФО с населением 500 тыс. человек (г. Липецк), показана возможность использования «хвостов» в качестве сырья для изготовления альтернативного топлива промышленных печей, что позволит сократить объем отходов, отправляемых на захоронение;
- разработана технология изготовления RDF из горючих фракций остаточной части ТКО, которая предусматривает удаление балластных компонентов, контроль за содержанием опасных составляющих, капсулирование за счет размягчения полимерных фракций ТКО (технология была апробирована на мусоросортировочной станции г. Липецка);
- определены оптимальные условия пиролиза, которые обеспечивают максимальный выход и высокую теплоту сгорания пиролизного газа для его использования совместно с природным газом в промышленных печах;
- определена дозировка каталитической алюмосиликатной добавки - монтмориллонита в RDF, обеспечивающая повышение теплоты сгорания на 16% и увеличение объема пиролизного газа в 1,2 раза;
- предложены и обоснованы меры по обеспечению экологической безопасности сжигания RDF в цементных печах;
- рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии, который складывается из предотвращенного экологического ущерба, снижения затрат на содержание полигонов, а также экономии промышленных энергоресурсов при их частичной замене газом пиролиза;
- разработана компьютерная модель пиролиза RDF на основе литературных и экспериментальных данных о кинетике термического разложения топлива в программном комплексе ChemCad, которая позволяет оценить изменение состава продуктов пиролиза на выходе из реактора при варьировании морфологического состава исходного топлива.

Методология и методы диссертационного исследования. Исследования строились на индуктивном подходе, позволяющем получать обобщенные выводы из частных экспериментальных исследований в условиях промышленного предприятия, исследовательской химической лаборатории и лаборатории компьютерного моделирования. Информационную базу составили законодательные и нормативные акты различного уровня, опубликованные обзоры и исследования в базе Science Direct, публикации в информационных источниках РФ. Диссертационные исследования заключались в выполнении физико-химических экспериментов при обеспечении статистической достоверности, в применении методов планирования эксперимента, в обработке результатов эксперимента с использованием программных продуктов статистического анализа, современного лабораторного оборудования, высокоточных приборов, позволяющих получить исчерпывающую информацию. Лабораторные исследования подтверждались натурными испытаниями.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- результаты определения морфологического состава, зольности, выхода летучих веществ, влажности остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции г. Липецка, обоснование целесообразности ее использования в качестве вторичного энергоресурса;
- технология получения RDF из остаточной части ТКО;
- экспериментально определенные составы продуктов пиролиза полимеров и ТКО, технологические условия пиролиза;
- результаты применения алюмосиликатной добавки в RDF для увеличения выхода пиролизного газа и его теплоты сгорания для использования в промышленных печах;

- обоснование условий экологической безопасности использования энергоресурсов из ТКО для обогрева печи синтеза цементного клинкера;
- экономическое обоснование совместного применения пиролизного газа из ТКО и природного газа для обогрева промышленных печей;
- компьютерная модель пиролиза RDF на основе экспериментальных и литературных данных о процессе.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов обеспечена применением современных методов экспериментальных исследований, большим количеством репрезентативных экспериментальных данных, проведением натурных испытаний на действующей мусоросортировочной станции, внешней экспертизой теплоты сгорания RDF (испытания в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), положительными результатами апробации технологии на базе станции ТКО компании «ЭкоПром-Липецк». Перспектива коммерциализации разработанной технологии переработки ТКО подтверждается поддержкой Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере проекта по теме диссертационной работы, представленного на региональном конкурсе «УМНИК».

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и региональных конференциях: международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии - 2018», г. Курск, 2018 г.; всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2019», г. Воронеж, 2019 г.; всероссийских (с международным участием) научно-практических конференциях "Современная металлургия нового тысячелетия", г. Липецк, 2014 и 2020 гг.; международной научно-практической конференции «Современные проблемы строительной науки», г. Липецк, 2017 г.; 8-й, 9-й и 11-й международных научно-практических конференциях «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», г. Москва, 2012, 2013 и 2016 гг.; научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации», г. Липецк, 2021 г.; на всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва – Клязьма, 2014 г.; научно-практических конференциях «Наша общая окружающая среда», г. Липецк, 2012 и 2013 гг.; на научном семинаре 10-й школы молодых ученых Липецкой области «Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания», г. Липецк, 2015 г.

Реализация результатов работы. Материалы исследований использовались при выполнении следующих НИР:

- «Разработка метода подготовки топлива из твердых бытовых отходов (ТБО) для печей высокотемпературного синтеза цементного клинкера» в рамках государственного контракта № 16.515.11.5078 в 2012-2013 гг.;
- «Разработка технологии каталитического пиролиза полимеров топлива из твердых коммунальных отходов с использованием природных и магнитоактивированных алюмосиликатов» в рамках договора №13566ГУ/2018 с Фондом Содействия Инновациям на выполнение НИОКР в 2018 г.;
- «Исследование высокотемпературной деструкции альтернативного топлива» в рамках договора с ПАО «НЛМК» на создание научно –технической продукции в 2020 году.

Методика подготовки твердого брикетированного топлива из горючих фракций «хвостов» сортировки ТКО, разработанная в рамках диссертационной работы, была апробирована на мусороперерабатывающем предприятии г. Липецка, о чём имеется акт внедрения результатов научных разработок. Результаты диссертационной работы используются в процессе обучения студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» по дисциплинам «Моделирование химико-технологических процессов», «Химическая технология» и «Химические реакторы», а также в курсовом и дипломном проектировании.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 2-х статьях в журналах, индексируемых в научной базе Web of Science и 1-й статье в журнале, рекомендованном ВАК. Оформлен один патент на полезную модель, а также получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения. Работа изложена на 164 страницах, содержит 51 рисунок, 35 таблиц, список использованной литературы из 211 наименований и 2 приложения.

Основное содержание работы

Во **введении** дано обоснование актуальности работы, практической значимости и научной новизны проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, приведены методы диссертационного исследования и даны сведения об апробации работы.

В **первой главе** выполнен аналитический обзор современных способов переработки ТКО. Проведен сравнительный анализ основных способов переработки, как с точки зрения соблюдения экологических норм, так и стоимости переработки 1 т отходов. Особое внимание уделялось термическим способам утилизации с последующим использованием полученной тепловой энергии. В главе рассмотрено существующее положение в области обращения с отходами в Липецкой области, проанализированы географические и климатические факторы, число функционирующих полигонов, среднее количество ТКО на человека.

На основании анализа данных 2001-2018 годов показано резкое сокращение полигонного захоронения в Евросоюзе (по данным Евростат на апрель 2019 г.), которое обеспечивается рециклингом и увеличением термической утилизации ТКО различными способами. Анализ информации по термической утилизации показал критическое отношение к данному методу из-за высокой стоимости заводов и требований экологической безопасности сжигания. В качестве альтернативы показано, что некоторые промышленные печи, например, печи обжига цементного клинкера, имеют технологические условия обеспечивающие более высокий уровень экологической безопасности сжигания RDF, чем многие инсинераторы.

На основе статистической информации по обращению с отходами на территории Липецкой области показано, что основным методом обращения с ТКО является депонирование (захоронение), что типично для регионов РФ. Основным оператором по обращению с ТКО г. Липецка является компания АО «ЭкоПром-Липецк», мусоросортировочная станция которой предоставила площадку для выполнения исследований.

В первом разделе **второй главы** диссертационной работы представлены результаты определения морфологического состава остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции г. Липецка, а также технического анализа выделенных фракций (табл. 1). Анализ работы станции показал, что отбор вторичного сырья за последние 5 лет не превышает 7%, а остаточная часть ТКО после сортировки отправляется на полигон в виде брикетов, так называемых «хвостов» ТКО. Анализ подверглись три таких брикета, готовых к отправке на полигон со средней массой 1,1 тонна, для усреднения состава анализ проводился в различное время года.

Данные исследования позволили выявить виды отходов, обладающие значительным энергетическим потенциалом (полимерные материалы, бумага, картон, дерево, ветошь) и рассчитать их энергетическую ценность. Суммарная теплота сгорания горючих фракций составила 31,06 МДж/кг, с учетом содержания негорючих компонентов на сухое состояние 28,63 МДж/кг. На основе литературных источников определена брутто-формула горючей части ТКО - $C_{5,49} H_{9,54} O_{1,51} N_{0,006} S_{0,0005}$, с молекулярной массой 99,71 г/моль.

В составе «хвостов» ТКО содержится высокая доля полимерных компонентов (около 19% по массе), это дало основание говорить о возможности формирования

Таблица 1 - Состав и оценка массы энергетически ценных компонентов остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции г. Липецка

Вид ТКО	Состав ТКО, средний для трех определений, %	Влажность рабочей массы ТКО, %	Зольность рабочей массы ТКО, %	Сухая масса ТКО, %		Сухая беззольная масса ТКО, %	
				Количество сухого вида ТКО в рабочей массе	Состав ТКО в пересчете на сухое состояние	Количество горючей части ТКО в рабочей массе	Состав ТКО в пересчете на сухое беззольное состояние
Упаковочные материалы из ПЭ	7,68±1,45	34,07±3,35	4,78±0,98	5,07	8,99	4,70	9,96
Пакеты, одноразовая посуда и др. из ПП	4,21±2,33	15,14±4,58	3,79±0,56	3,58	6,35	3,42	7,25
Бумага и картон	18,64±3,12	32,86±5,69	9,22±1,56	12,52	22,21	10,8	22,9
Текстиль	7,89±2,26	20,92±4,69	3,54±1,12	6,24	11,07	5,96	12,64
Упаковочный пластик (с металлизированным покрытием)	7,02±1,37	36,58±2,87	6,12±0,45	4,45	7,90	4,02	8,54
Прочие*	51,52±4,41	57,98±7,78	9,37±3,34	21,65	38,41	16,82	35,67
Дерево	1,64±0,32	10,00±2,34	2,16±0,42	1,48	2,62	1,44	3,06
Металлы	1,39±0,56	0,00±0,01	100,00	1,39	2,46	0,00	0
Среднее значение, %	100	43,48	9,2	56,36	100	47,16	100

*Прочие-сложносортируемая смесь пищевых отходов, уличного смета, мелкого мусора и др.)

брикетов методом термопрессования за счет размягчения пластмасс без добавления каких-либо связующих компонентов. При этом брикетирование с полимерным связующим позволяет без снижения энергопотенциала топлива уменьшить влагоёмкость топлива, замедлить биодegradацию, обеспечить дезодорирование.

Во втором разделе главы 2 разработана методика производства топливных брикетов RDF, для чего составлена модельная среда из компонентов, отобранных при изучении морфологии, но обеспечивающая постоянный усредненный состав ТКО (табл. 2). Последовательность лабораторных исследований включала следующие стадии: предварительное измельчение ТКО до 2-5 мм; сушка при температуре 140 °С в течении 1 часа; прессование 30 г. модельного состава ТКО под давлением 3 кгс/см², с последующим нагревом и выдерживанием при постоянной температуре для обеспечения плавления (размягчения) полимеров, пропитывания текстиля, бумаги и

Таблица 2 – Модельный состав ТКО

Компонент ТКО	Модельный состав ТКО, % масс.
Упаковочный материал из ПЭ	9
Пакеты, одноразовая посуда и др. из ПП	4
Бумага и картон	19
Текстиль	8
Упаковочный пластик (с металлизированным покрытием)	7
Металл	1
Дерево	2
Прочие*	50
Итого:	100

*Прочие - сложносортируемая смесь пищевых отходов, уличного смета, мелкого мусора и др.

прочих пористых ингредиентов и формирование единого куска; исследование полученных

образцов и выбор оптимальных условий термообработки, получение брикета при оптимальных условиях, определение его теплоты сгорания.

Для определения оптимальных условий формирования брикета массой 30 г поставлен полный факторный эксперимент по матрице композиционного ротатабельного униформ-планирования 2-го порядка, где в качестве независимых переменных использовали температуру и продолжительность процесса.

В качестве критерия оптимизации использованы следующие характеристики: теплота нагрева воды при сжигании навески RDF в условиях теплоизоляции от окружающей среды, кДж/г топлива; плотность брикета, г/см³; влагоёмкость, г воды/г сухого брикета; адсорбированная влага при 100% влажности воздуха, % от массы сухого брикета. Оптимальные условия процесса выбирали, балансируя одни факторы против других: максимальную теплоту нагрева и плотность, минимальную влагоёмкость и адсорбированную влагу.

Математическая обработка результатов активного эксперимента по плану 2² позволила получить регрессионные зависимости оценочных параметров от условий получения брикетов. Полученное уравнение второго порядка исследовали на экстремум - максимум для теплоты и плотности, минимум для влагоёмкости и адсорбционной влаги). Для определения рекомендуемого режима формирования брикета построены поверхности отклика в пределах изменения факторов, для чего использовали программу Statistica 6.0. Сравнительный анализ результатов поиска оптимума для всех параметров позволил рекомендо-



Рисунок 1 – Схема производства RDF из остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции.

вать температуру 228 °С, продолжительность выдерживания при данной температуре 40 минут для навески ТКО массой 30 г, так как при этих условиях обеспечиваются удовлетворительные значения всех качественных характеристик брикета.

Таким образом, по результатам проведенных исследований предложена следующая схема получения RDF-топлива из остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции, включающая технологические стадии, представленные на рис. 1.

Теплота сгорания брикета, полученного при этих условиях, определена в калориметрической бомбе в лаборатории ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Согласно полученным результатам по четырем определениям, среднее значение теплоты сгорания топлива составило 30,7 МДж/кг, что соответствует прогнозируе-

мому 28,6 МДж/кг. Также были разработаны технические условия для промышленного производства RDF топлива. Основные характеристики RDF представлены в табл. 3.

Заключительный раздел второй главы посвящен выбору и обоснованию методов обеспечения экологической безопасности процесса при использовании RDF-топлива для обогрева печей обжига цементного клинкера. В данном разделе сформулированы основные методы и технологические решения по снижению синтеза диоксинов и фуранов при сжигании RDF. Показано, что наличие высоких температур и развитого турбулентного режима в зоне горения позволяет добиться снижения выхода таких высокотоксичных загрязнителей, как полихлордибензодиоксины и полихлордибензофураны на 99,99%.

мии ЛГТУ¹, характеризующийся высокой термостойкостью по отношению к другим углеродным сорбентам. Это свойство материала позволит осуществить его пневмоподачу в

Таблица 3 – Основные характеристики RDF

Показатель	Обозначение	Значения на рабочее состояние, %
Общая влажность	W ^t	7±1,0
Зольность	A ^d	14,0±2,0
Элементный состав, %		
Общий углерод	C ^d	46,0±9,3
Общий водород	H ^d	6,3±2,3
Общ. кислород	O ^d	39,0±5,9
Общий азот	N ^d	0,27±0,1
Общая сера	S ^d	0,83±0,2
Основные характеристики		
Теплота сгорания		21-26 МДж/кг
Содержание хлора		<0,05 % масс
Содержание металлов		1,0-5,0 мг/кг
Биоразлагаемый углерод		>50 % масс
Биомасса		> 20% масс
Размер пеллет		8-10 мм Ø
Плотность пеллет		650-700 кг/м ³

струю дымовых газов при температурах порядка 600-700 °С для обеспечения адсорбции по мере охлаждения газа.

Рассчитанный расход сорбента на поглощение диоксинов не превышает 10 – 20 мг/м³ газа для цементной печи производительностью 50 тонн клинкера в час. Адсорбция на поверхности сорбента диоксинов, фуранов с последующим сбором твердых частиц и сжиганием их в зоне высоких температур, а также других загрязнителей (например, кислых газов, тяжелых металлов) позволяет достичь необходимой степени очистки производственных выбросов.

Стоит отметить, что во многих технологических печах выполняются вышеописанные условия безопасного сжигания RDF, например, в цементных или доменных. Однако применение топлива из ТКО в цементной печи приводит к снижению качества цементного клинкера. Поэтому было принято решение использовать RDF для получения горючего газа методом пиролиза, что и обусловило проведение дальнейшего этапа диссертационной работы.

В третьей главе показаны результаты исследования термического поведения отдельных компонентов ТКО, отобранных при изучении морфологии, а именно влияния температуры и продолжительности процесса на выход летучих продуктов, конденсата и твердого остатка при термической деструкции материалов (рис. 2-4). Исследования выхода летучих при пиролизе различных фракций ТКО (табл. 1) показали, что максимальное значение для некоторых ингредиентов наблюдается, начиная с 400 °С, однако, такие термостойкие фракции, как текстиль и древесина, достигают максимума при 700 °С, при этом с увеличением температуры процесс влияния продолжительности на выход летучих нивелируется.

Так при 500 °С изменение выхода летучих без учета влаги при варьировании времени выдерживания от 30 до 120 мин не превышает 5%, тогда как при 300 °С выход летучих изменялся в 2 раза при более длительном нагреве. Серия экспериментов позволила определить условия процесса, которые способствуют более полному выходу летучих веществ (температура пиролиза 700 °С, продолжительность 40 мин).

Для составления материального баланса и определения состава газа пиролиза модельного ТКО использована лабораторная установка, состоящая из трубчатой печи, металлической реторты с крышкой и газоотводной трубкой, колбы для сбора конденсата, помещенной в ёмкость со смесью вода-лед, U-образного манометра, газометра, термпары в металлическом кармане реторты и регулятора напряжения. Проведены эксперименты

¹ Андриянцева С. А. «Снижение эмиссии углеводородов из строительных материалов путем применения сорбентов, полученных из отходов коксохимического производства»: диссертация кандидата технических наук : 05.23.19 (Воронеж, 2012 г.)

при температурах 250, 450 и 650 °С, которые соответствуют температурам деструкции основных компонентов RDF. Материальный баланс процесса показан в табл. 4.

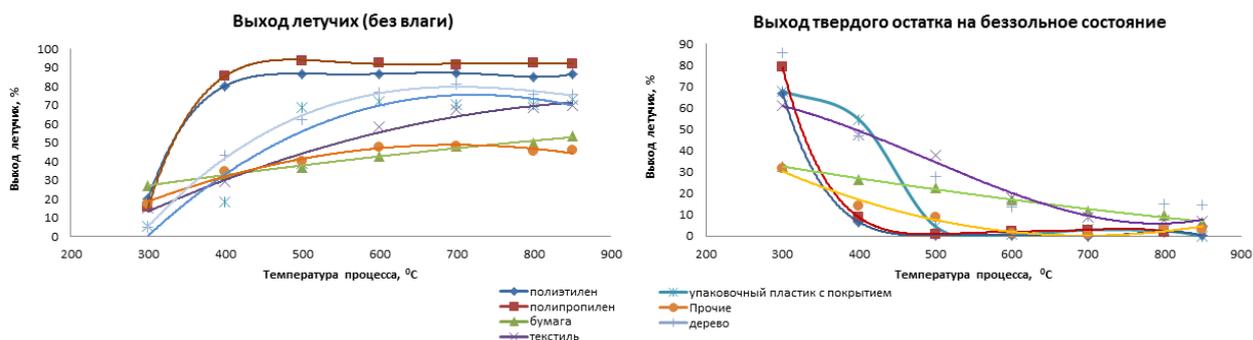


Рисунок 2 - Влияние температуры на выход летучих продуктов при пиролизе компонентов ТКО (продолжительность нагрева 30 мин)

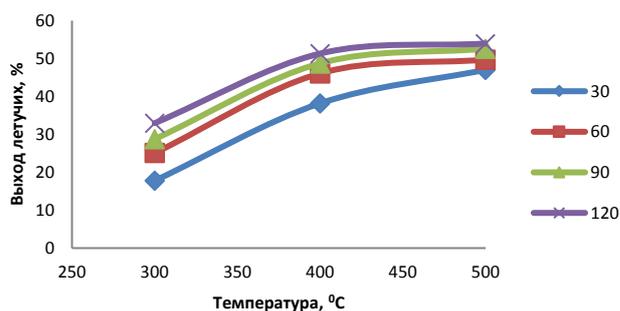


Рисунок 3 - Изменения выхода летучих при пиролизе «хвостов» ТКО в течение 30, 60, 90 и 120 мин

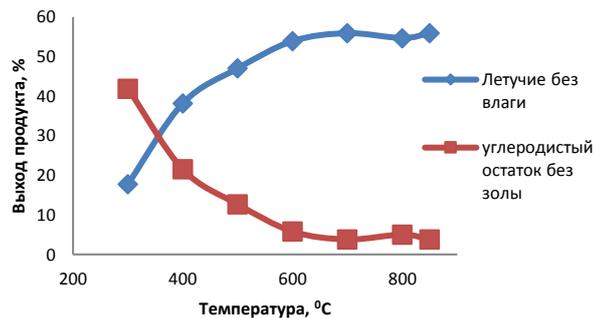


Рисунок 4 - Выход летучих продуктов и твердого остатка при пиролизе «хвостов» ТКО, продолжительность – 30 мин (остальное до 100% жидкие продукты пиролиза)

В температурном диапазоне 250-450 °С сконденсировавшихся продуктов образовывается меньше, поэтому встал вопрос в подборе условий процесса при которых выход газа увеличивается, а жидких продуктов уменьшается. Твердый остаток, если он сохраняет энергетический потенциал, может быть использован для обогрева установки пиролиза.

Таблица 4 – Условия и материальный баланс процесса пиролиза RDF

Параметр	Ед. изм.	Значение при температуре пиролиза, °С		
		250	450	650
Масса загрузки ТКО	г	100	100	100
Скорость нагрева	°С/мин	17 (30-110°С); 3,5 (110-250°С)	13,5	63,5
Масса пироостатка	г	42,4	32,3	24,4
Масса сконденсировавшихся продуктов	г	51,6	60,2	70,1
Объем газов	л	3,5	7,1	9,4

очередь обеспечивает высокую теплоту сгорания газа.

Состав газа из газометра (8) определяли хроматографически. Результаты показали, что пирогаз содержит более 50% углеводородов, причем, как и ожидалось, максимальное их количество определено в пиролизном газе при температуре процесса 450 °С за счет более высокого содержания в газе метана и его гомологов. Также низкотемпературный пиролиз обеспечивает значительное содержание CO. Необходимо отметить, что компонентный состав газа оставался постоянным в дальнейших исследованиях при всех условиях пиролиза. Содержание углеводородных компонентов в свою

Материальный баланс пиролиза ТКО составил: приход 100% масс., расход – твердый остаток 70,78%, сконденсировавшиеся продукты 18,12%, выделившиеся газы 8,93%, потери 2,17%.

Следующий раздел главы 3 посвящен исследованию пиролиза основных компонентов RDF, а также апробации приемов, способствующих сокращению выхода жидких продуктов и повышению теплоты сгорания пирогаза. При исследовании морфологического состава остаточной части ТКО установлено, что основное количество (более 90%) пластмасс в отходах составляют фракции, которые можно разделить на 4 группы: изделия из полипропилена (ПП), полиэтилена (низкого (ПНД) и высокого давления (ПВД)) и полиэтилентерафталата (ПЭТ). Хлорсодержащие материалы, в основном ПВХ, отбираются на предварительной стадии сортировки как негабаритные отходы стройматериалов. Более того, необходимо тщательное удаление данного вида отходов ввиду высокой токсичности хлорорганических соединений, образующихся в процессе термической переработки.

В следующем разделе изучался пиролиз товарных изделий из вышеперечисленных полимеров (ПП, ПНД, ПВД, ПЭТ). Выбор изделий контролировался соответствующей международной маркировкой ISO 1043-1:2011.

Так как для обеспечения прямого вдувания продуктов пиролиза в промышленную печь необходимо снизить количество конденсированных фракций и увеличить теплоту сгорания пиролизного газа, было предложено использовать природный обогащенный монтмориллонит (ММ) в качестве каталитической добавки к сырью в количестве 3, 5, 8 и 10 % масс. Изучено влияние количества добавки на выход пиролизного газа, конденсата и твердого остатка. Для всех полимеров с увеличением добавки снижается выход сконденсировавшихся продуктов, но наибольшее значение влияния установлено на пиролиз полипропилена

Экспериментальное исследование процесса пиролиза товарных изделий из полимеров подтверждает перспективность данного способа переработки и показывает неоднозначное влияние монтмориллонита на количество выделившихся продуктов. Для всех видов полимеров выход газа составил менее 20 %, а выход конденсирующихся жидких продуктов находится в интервале 40-70 %. Твёрдый остаток в незначительных количествах образуется из полипропилена, но для ПВД и ПЭТ составляет 40 и 50 % от исходной массы.

Применение ММ позволяет повысить выход газа для большинства полимеров и снизить количество жидких продуктов, однако с увеличением его дозировки в образце наблюдается повышение выхода твердых продуктов пиролиза. Наиболее существенное увеличение газа и жидких продуктов наблюдается при дозировке ММ до 5 %, а затем при дальнейшем увеличении массового содержания ММ значения выходов продуктов стабилизируются для ПВД, ПНД и ПЭТ. Поэтому использование дозировки ММ более 5 % масс в ТКО не целесообразно.

Газохроматографическое определение состава газа позволило проанализировать изменение содержания по следующим компонентам: пропан, метан, этилен + этан, бутан, бензол, спирты, пентан, гексан, соединения C₅-C₆. Для большинства полимерных фракций наблюдается увеличение непредельных углеводородов, кислородсодержащих компонентов и соединений группы C₄ и выше, что способствует повышению теплоты сгорания пирогаза.

По схеме, описанной в главе 2, подготовлены брикеты из модельного состава ТКО без ММ и с добавлением 5 % масс. монтмориллонита, которое обеспечивала максимальную теплоту сгорания пиролизных газов и выход продуктов. Проведен пиролиз каждого образца в трех повторах, результаты (табл. 5) которого показали, что выход твердых продуктов практически одинаков, однако выход газа при добавлении ММ увеличивается с 9 до 15 % за счет уменьшения сконденсировавшихся продуктов. Проведенный анализ состава выделившихся газов показал, что использование ММ приводит к уменьшению со-

держания метана, но увеличивает содержание этана, пропана, соединений C₅ и выше.

Таблица 5 - Материальный баланс пиролиза RDF (температура - 450 °С, скорость нагрева – 12,8 °С/мин, время – 40мин)

Параметр	Содержание ММ, % масс	
	без доб.	5
Масса твердых продуктов, % масс	70,78±1,34	70,02±2,01
Масса сконденсировавшихся продуктов, % масс	18,12±2,10	13,93±1,97
Масса выделившихся газов, % масс	9,93±0,97	15,38±1,04
Потери, %	1,17±0,91	0,67±0,03

Такое изменение состава приводит к повышению низшей теплоты сгорания пиролизного газа с 56 до 65 МДж/м³, т.е. применение ММ повысило теплоту сгорания на 16 %.

Таким образом, данная технология позволяет получать пиролизный газ с высоким энергетическим потенциалом и снижать количество ТКО, предназначенных для полигонного захоронения, то есть, возможно получение экономического эффекта

за счет уменьшения использования кондиционного топливного газа, сокращения расходов на использование земельных ресурсов и последующее обслуживание полигонов.

В четвертой главе представлены общая схема сортировки и материальные потоки на мусоросортировочных станциях Липецкой области (рис. 5). Показано, что только 21 % по массе от общего количества привозимых на станцию ТКО пойдет на изготовление топлива RDF или 42 тыс. тонн в год. Также в первом разделе этой главы подобрано оборудование для дооснащения действующей мусоросортировочной станции для производства RDF топлива из «хвостов» ТКО.

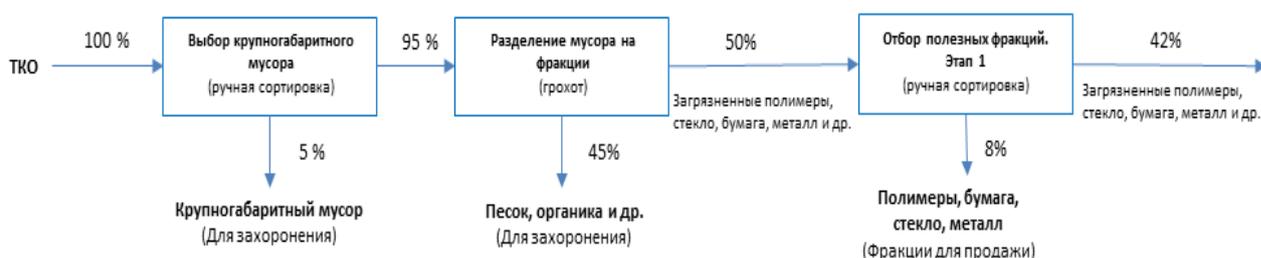


Рисунок 5 - Блок-схема действующих мусоросортировочных комплексов Липецкой области

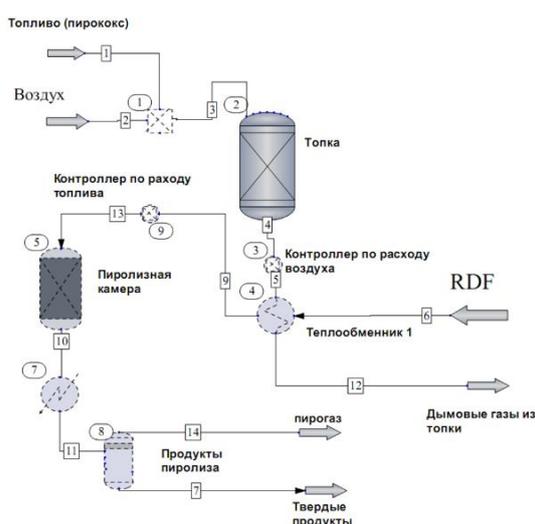


Рисунок 6 - Схема в программном комплексе ChemCad, принятая для описания процесса пиролиза RDF

Для оценки ожидаемого качественного и количественного состава продуктов пиролиза RDF была получена модель процесса с помощью программного обеспечения ChemCad (рис. 6). При построении компьютерной модели процесса были использованы литературные и экспериментальные данные. Гибкость модели позволяет оценить, как изменяется количество и состав продуктов пиролиза при изменении состава альтернативного топлива. При моделировании процесса использовалось следующее стехиометрическое соотношения реакции термодеструкции RDF-топлива:

$$\text{RDF} (\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{24}\text{N}) \rightarrow 29,108 \text{ C} + 2,938 \text{ CO} + 2,938 \text{ CO}_2 + 8,807 \text{ H}_2 + 5,346 \text{ CH}_4 + 14,451 \text{ H}_2\text{O} + 0,114 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,116 \text{ C}_7\text{H}_8 + 0,310 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2.$$

Одна из проблем, с которой сталкиваются предприятия, занимающиеся переработкой ТКО – это нестабильность морфологического состава, которая ведет к

нестабильности свойств топлива из такого сырья. Поэтому была написана компьютерная программа на языке Python по расчету среднего элементного состава хвостов ТКО по морфологическому составу и теплоты сгорания такого топлива. В основу программы были взяты усредненные данные о морфологическом и элементном составе ТКО из различных литературных источников. Также в 4 главе диссертации проведена экономическая оценка предлагаемых решений. Основным экономический эффект образуется в результате уменьшения количества отходов для захоронения. По проведенным расчетам в результате реализации предлагаемой в работе технологии переработки остаточной части ТКО будет не допущено к захоронению 42 тыс. тонн ТКО в год для г. Липецка.

На стадии предпроектной проработки ожидаемую экономическую эффективность предлагаемой технологии возможно оценить укрупненно, используя для оценки лишь затраты на энергию, содержание полигонов, а также экономию от замены части технологического топлива цементных печей топливом из ТКО и за счет снижения экологической нагрузки от сокращения площади полигонов. Капитальные затраты на дооснащение существующей линии сортировки ТКО составляют 85,5 млн. руб. Ожидаемая себестоимость производства одной тонны RDF из «хвостов» ТКО составляет 900 руб. за тонну, цена реализации на рынке – 2100 руб. за тонну. Срок окупаемости составит примерно 4 года. Тогда сокращение затрат на прессование и захоронение «хвостов» ТКО для г. Липецк составит 32,67 млн. руб./год, а сокращение затрат на содержание полигона – 3,65 млн. руб./год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Предложенная технология переработки остаточной части ТКО позволит сократить объём захоронения отходов для г. Липецка около 70 тыс. тонн в год за счет использования горючих компонентов ТКО для производства альтернативного топлива. Предусмотрено замещение топлива в промышленных печах строительной и металлургической индустрий газом пиролиза RDF, расчетная теплота сгорания которого составляет около 56 МДж/м³. Определены меры по обеспечению экологической безопасности сжигания альтернативного топлива в промышленных печах.
2. Определен морфологический состав остаточной части ТКО после сортировки на станции, который показал, что энергетически ценные компоненты, такие как отходы из полимеров, макулатура, дерево, ветошь составляют около 50% масс., среднее значение зольности 9,2%, влажность 44%.
3. Установлено влияние температуры, продолжительности пиролиза и скорости нагрева на выход летучих из различных ингредиентов ТКО. Для отходов из полимеров выход летучих веществ достигает максимальных значений при температуре около 500 °С, однако, такие термостойкие фракции, как текстиль и древесина достигают завершения выхода летучих при 700 °С.
4. Разработана и апробирована принципиальная схема производства RDF из остаточной части ТКО г. Липецка, включающая следующие стадии процесса: предварительное измельчение сырья, сушка до остаточной влажности 5 %, сепарирование в барабанном грохоте и магнитном сепараторе, измельчение до крупности 10 мм с последующим термопрессованием брикетов. Экспериментально подтверждена теплота сгорания RDF топлива в лаборатории ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», которая составила 30,7 МДж/кг.
5. Определена оптимальная дозировка алюмосиликатной каталитической добавки к RDF, которая составила 5 %, что приводит к повышению низшей теплоты сгорания с 56 до 65 МДж/м³ и увеличивает выход пирогаза с 9 до 15 % масс. за счет уменьшения выхода сконденсировавшихся продуктов.
6. Разработана компьютерная модель процесса, позволяющая прогнозировать выход и состав продуктов пиролиза при изменении морфологического состава ТКО.

7. Произведен экономический анализ предложенной в диссертационной работе технологии переработки ТКО на примере г. Липецка. Сокращение затрат на прессование и захоронение «хвостов» ТКО составит 32,67 млн. руб./год. Сокращения затрат на содержание полигона 3,65 млн. руб./год.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Carbon sorbents for the purpose of ecological safety of rdf combustion Khoperskii R.I., Bondarenko A.V., Andriyantseva S.A., Dubinina L.A., Petukhova G.A. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. T. 54. № 1. С. 78-84. DOI: 10.1134/S2070205118010100 (входит в базу научных публикаций Web of Science)
2. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Энергетическая утилизация твердых коммунальных отходов методом среднетемпературного пиролиза RDF // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. №4.
3. Khopersky, R.I., Bondarenko, A.V., Andriyantseva, S.A. et al. Coke-Battery Disposal of Solid Municipal Waste. Coke Chem. 63, 443–448 (2020). DOI : 10.3103/S1068364X20090045 (входит в базу научных публикаций Web of Science)

Статьи, материалы конференций (входят в РИНЦ)

4. Хоперский Р.И. В.В. Лёвкина, М.В. Конев и др. Изучение продуктов пиролиза твёрдых бытовых отходов, подлежащих полигонному захоронению // Экология ЦЧО РФ №1(28) 2012г.; С. 35-43.
5. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Экологическая безопасность сжигания RDF – топлива в промышленных печах // Экология ЦЧО №1-2 (30-31), 2013; С. 126-128.
6. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Исследование морфологического состава и энергетического потенциала «хвостов ТБО» комплекса по переработке твёрдых бытовых отходов «ЭкоПром-Липецк» // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Сборник материалов 8-й Международной научно-практической конференции. – М.: ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ», 2012.; С. 55-58.
7. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Энергетическая утилизация твёрдых бытовых отходов как эффективный метод снижения экологической нагрузки крупных городов // Наша общая окружающая среда: сб. тез. докл. XIII науч. – практ. конф. молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников г. Липецка, 2012г. – Липецк: ЛЭГИ, 2012; С 8-9.
8. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Производство топливных брикетов из ТБО – эффективный метод снижения экологической нагрузки городов // Наша общая окружающая среда: сб. тез. докл. XIV науч. – практ. конф. молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников города Липецка; - Липецк: ЛЭГИ, 2013; С. 59-60.
9. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В., Бондаренко В.В. Исследование энергетического потенциала «хвостов» ТБО для получения высококалорийного топлива // Сборник тезисов докладов научной конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета, Липецк, ЛГТУ, 2012г.; С. 44-45.
10. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В., Красникова Е.М., Конев В.А. К вопросу о синтезе диоксинов при сжигании RDF топлива в печах синтеза цементного клинкера // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Сборник материалов 9-й Международно научно-практической конференции. - М.: ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. С. 26-28.
11. Хоперский Р.И. Бондаренко А.В., Петухова Г.А., Дубинина Л.А. Углеродные сорбенты для обеспечения экологической безопасности сжигания RDF – топлива // Материалы Всероссийской конференции с международным участием и симпозиума. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности; Москва, 14 – 18 апреля 2014 г.; 2014; С. 39-40.
12. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В., Гончаров К.И. Изучение состава и теплоты сгорания пиролизных газов полимеров как основного компонента RDF-топлива промышленных и бытовых отходов // Современная металлургия начала нового тысячелетия к 80-летию НЛМК («Кадры для регионов»). Л.: Липецкий государственный технический университет (Липецк), 2014; С. 114-118.
13. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Исследование продуктов каталитического пиролиза твердых бытовых отходов // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Сборник материалов 11-й Международно научно-практической конференции. - М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015; С. 31-40.
14. Хоперский Р.И., Бондаренко А.В. Энергетическая утилизация ТКО методом среднетемпературного пиролиза // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2018: материалы международной научно-практической конференции, Курск, 2018; С. 214-216.
15. «Исследование термического поведения твердых коммунальных отходов для их утилизации в коксовой батарее»; Хоперский Р.И., Бондаренко А.В., «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2019» Материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. Гос. ун-т инж. Техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. С.310-311

Выступления на научных конференциях

1. «Энергетическая утилизация твёрдых бытовых отходов как эффективный метод снижения экологической нагрузки крупных городов»; Наша общая окружающая среда. XIII научно–практическая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников г. Липецка; 28 апреля 2012г., г. Липецк, ЛГТУ.

2. «Исследование морфологического состава и энергетического потенциала «хвостов ТБО» комплекса по переработке твёрдых бытовых отходов «ЭкоПром-Липецк»; Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии. 8-я Международная научно-практическая конференция; 23 октября 2012 г.; г. Москва, ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ»
3. «Производство топливных брикетов из ТБО – эффективный метод снижения экологической нагрузки городов»; Наша общая окружающая среда. XIV научно– практическая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников г. Липецка; 24 апреля 2013 г.; г. Липецк.
4. «К вопросу о синтезе диоксинов при сжигании RDF топлива в печах синтеза цементного клинкера»; 9-я Международная научно-практическая конференция «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии»; 30 октября 2013 г., г. Москва ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ»
5. «Углеродные сорбенты для обеспечения экологической безопасности сжигания RDF – топлива»; Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности; 14 – 18 апреля 2014 г.; г. Москва.
6. «Изучение состава и теплоты сгорания пиролизных газов полимеров как основного компонента RDF-топлива промышленных и бытовых отходов»; Международной научно-практической конференции «Современная металлургия начала нового тысячелетия к 80-летию НЛМК («Кадры для регионов»); 17-21 ноября 2014 г., г. Липецк ЛГТУ.
7. «Исследование продуктов каталитического пиролиза твердых бытовых отходов»; 11-я Международная научно-практическая конференция «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии»; 29 октября 2015 г., г. Москва ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»
8. Научный семинар 10-й школы молодых ученых Липецкой области «Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания», 2015, г. Липецк
9. «Исследование свойств альтернативного топлива из «хвостов» сортировки ТКО для обогрева цементных печей», Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы строительной науки»; 8-10 февраля 2017 г., гор. Липецк, ЛГТУ.
10. «Энергетическая утилизация ТКО методом среднетемпературного пиролиза» Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018» на базе Юго-Западного государственного университета (Россия, г. Курск); 24-26 сентября 2018 г.
11. «Исследование термического поведения твердых коммунальных отходов для их утилизации в коксовой батарее» Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2019. Всероссийская конференция с международным участием / Воронеж. Гос. ун-т инж. Техн. – Воронеж: ВГУИТ, 7-8 октября 2019.
12. «Экологическая цена электроэнергии» Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации. Научно-практическая конференция, 2021 г., гор. Липецк, ЛГТУ.
13. «Перспективы использования энергетического потенциала твёрдых коммунальных отходов в промышленных технологиях» III Всероссийская (с международным участием) научно-практическая конференция "Современная металлургия нового тысячелетия / Липецк, ЛГТУ, 21-23 октября 2020 г..

Патенты на изобретения, патенты (свидетельства) на полезную модель, свидетельства на регистрацию программ для ЭВМ

1. Хоперский Р.И., Конев М.В., Титов С.С. Устройство для измельчения твердых бытовых отходов, насыщенных отбросами из пленочных полимеров. № 122310 Россия, МПК7: В02С18/06; заявл. 20.07.2012; опубл. 27.11.2012.
2. Свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ №2021617278 «Программа расчета элементного состава «хвостов» ТКО на основе морфологического состава» от 13 мая 2021 г.

Участие в научно-исследовательских работах

1. Государственный контракт № 16.515.11.5078, «Разработка метода подготовки топлива из твердых бытовых отходов (ТБО) для печей высокотемпературного синтеза цементного клинкера», научный руководитель темы к.т.н., профессор Коршиков В.Д.
2. Разработка технологии каталитического пиролиза полимеров топлива из твердых коммунальных отходов с использованием природных и магнитоактивированных алюмосиликатов. Фонд содействия инновациям. Договор №13566ГУ/2018 от 23.07.2018 (код 0039847., заявка №42430, конкурс УМНИК 17-12 (б., Липецкая область – 2017.
3. «Исследование высокотемпературной деструкции альтернативного топлива» в рамках договора с ПАО «НЛМК» на создание научно –технической продукции в 2020 году.