

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Липецкий государственный  
технический университет»**

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: к.х.н., доцент  
Бондаренко Антонина Викторовна

Липецк - 2021

## Оглавление

1. Обзор научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающих проблему переработки ТКО .....	13
1.1 Нормативно-законодательная база в области обращения с ТКО в России.....	13
1.2 Морфологический состав твердых коммунальных отходов .....	14
1.3. Состояние и тенденции развития мировой практики переработки ТКО .....	22
1.4. Энергетическая утилизация ТКО .....	24
1.5. Сжигание ТКО в промышленных печах. Экологические аспекты сжигания ТКО в промышленных печах.....	26
1.6. Пиролиз органической составляющей ТКО.....	37
1.7. Анализ ситуации в сфере обращения с ТКО на примере г. Липецка ....	47
Основные выводы по литературному обзору.....	53
2. Исследование морфологического состава и технический анализ остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции г. Липецка.....	56
2.1 Производственная деятельность станции по сортировке и брикетированию ТКО в г. Липецк. ....	56
2.2 Исследование состава остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции и анализ их энергетического ресурса. ....	59
2.3 Формование топливных брикетов из «хвостов» сортировки ТКО.....	64
2.4 Меры по обеспечению экологической безопасности использования RDF в цементной печи.....	78
Выводы по главе 2.....	89
3. Экспериментальное исследование пиролиза отдельных компонентов «хвостов» сортировки ТКО и их смеси. ....	91
3.1 Исследование термического поведения компонентов «хвостов» сортировки ТКО. ....	91

3.2. Экспериментальное исследование пиролиза «хвостов» сортировки ТКО .....	99
3.3. Исследование продуктов пиролиза полимерных материалов .....	106
3.4. Влияние катализатора на выход продуктов пиролиза RDF .....	109
Выводы по главе 3 .....	117
4. Обоснование рекуперации энергии из горючих фракций «хвостов» сортировки ТКО .....	118
4.1 Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых технологий переработки «хвостов» сортировки ТКО на примере гор. Липецка .....	118
4.2 Моделирование процесса пиролиза RDF .....	124
4.3 Расчет показателей RDF на основе морфологического состава «хвостов» ТКО .....	128
Выводы по главе 4 .....	132
Заключение .....	133
Список литературы .....	135
Приложения .....	161

## Введение

### **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 мусоросортировочной 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

предприятия 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.

## **1. Обзор научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающих проблему переработки ТКО**

### **1.1 Нормативно-законодательная база в области обращения с ТКО в России**

Переработка твердых коммунальных отходов (ТКО) является одной из приоритетных задач для Российской Федерации. По оценке Минприроды [1], в России ежегодно образуется около 70 млн тонн отходов, и каждый год этот объём увеличивается на 3%. На полигонах страны скопилось порядка 100 млрд. тонн ТКО. Понимая важность и актуальность проблем, связанных с ростом количества отходов в городах, Правительство РФ внесло ряд поправок в действующие нормативные документы в области обращения с ТКО. Законодательная база в данной сфере опирается на Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» N 89-ФЗ [2]. В данном документе определены цели и основные принципы государственной политики в области обращения с отходами. Позже, в конце 2017 года, в законопроект были внесены поправки, где обозначена приоритетность отбора пригодных для вторичной переработки фракций ТКО, сокращения полигонного захоронения в пользу термической утилизации. В 2016 году было принято Постановление Правительства РФ № 1156 «Об обращении с твердыми коммунальными отходами и внесении изменения в постановление Правительства Российской Федерации от 25 августа 2008 г. № 641» [3], где описаны правила обращения с ТКО, установлен порядок сбора, транспортировки, способы обработки, утилизации, обезвреживания и захоронения твердых коммунальных отходов. Также в данных документах регламентирована деятельность региональных операторов по обращению с ТКО - частных компаний, имеющих лицензию на обращение с ТКО, которых муниципальные власти выбирают на конкурсной основе. В зону их ответственности входит сбор, транспортировка, переработка, обезвреживание и захоронение отходов потребления на определенной территории.

В начале 2018 года правительство РФ утвердило «Стратегию развития промышленности по переработке отходов на период до 2030 года» [4], в которой обозначен одним из перспективных методов переработки ТКО производство альтернативного твёрдого топлива.

Таким образом в соответствии с Российским законодательством в сфере обращения отходов и тенденциями развития мировой практики стратегия управления отходами базируется на решении следующих основных задач [5]:

- минимизация количества образующихся отходов;
- максимально возможное вовлечение отходов в хозяйственный оборот и их материально-энергетическая утилизация как техногенного сырья;
- изыскание экологически безопасных методов переработки отходов с наименьшими экономическими затратами;
- минимизация затрат на санитарную очистку города;
- постепенный переход от полигонного захоронения ТКО к их промышленной переработке.

Комплексное управление ТКО включает в себя организацию их сбора, удаления (транспортировки), переработки и захоронения, а также реализацию мероприятий по уменьшению количества отходов, направляемых на переработку и захоронение.

Сегодня ТКО все чаще рассматривают как возобновляемый ресурс для производства энергии. С одной стороны, сокращается доля отправляемых на полигон отходов и связанных с этих проблем, а с другой – получаемая из отходов энергия может использоваться для промышленных и других нужд.

## **1.2 Морфологический состав твердых коммунальных отходов**

При работе с коммунальными отходами безусловно важно понимать их морфологический и элементный состав, так как от этого во многом зависит выбор способа их переработки.

Твердые коммунальные отходы (ТКО) представляют собой смесь различных отходов, образующихся в результате деятельности человека [6].

Составляющие ТКО включают пищевые отходы, бумагу, биомассу, стекло, металлы, пластмассы, каучуки и текстиль, а также многие другие компоненты [7], которые в настоящее время преимущественно захоранивают на полигонах по всему миру [8-10]. Годовой объем производства ТКО в мире сегодня превышает два миллиарда тонн [11] и вырастет до четырех миллиардов тонн к следующему столетию [12].

Морфологический состав твердых коммунальных отходов, собранных в различных географических регионах, зависит от местного образа жизни, социально-географического статуса местных населенных пунктов, а также от наличия или отсутствия культуры раздельного сбора мусора в домохозяйствах. Ниже приведены примеры морфологического состава ТКО в различных регионах мира.

Коммунальные отходы, собираемые в жилых районах, включают преимущественно пищевые отходы, а также пластмассы и бумажные материалы [13]. Например, авторы [14] определяли состав ТКО из округа Тайюань, Китай: ТКО содержат 57,7 % пищевых отходов, 23,4 % пластика и 10,7% бумаги. В статьях [15-18] отметили, что ТКО, собранные в провинции Гуандун, Китай, содержат 46,4% пищевых отходов, 30,7% ПВХ и 18,2% бумаги. Ученые [19] изучали состав ТКО из Ханчжоу, Китай, и отметили, что биомасса и текстиль составляют 40% от их общего веса, затем металлы (15%), резина (10 %), бумага (10 %) и пищевые отходы (10 %). В источнике [20] показан состав ТКО из Лахора, Пакистан, которые содержат 69 % пищевых отходов и 26 % бумаги и пластика. Другой морфологический состав опубликован в статьях [21, 22], где работали с образцами ТКО, собранных в компаниях по переработке твердых коммунальных отходов в Ханье, Греция и Лестере, Великобритания. Ханья - второй по величине город на Крите, в экономике которого преобладают сельское хозяйство и туризм, поэтому его ТКО содержат 49 % пищевых отходов, 31 % бумаги и 12 % биомассы. Лестер - средний, но хорошо развитый город в Великобритании, поэтому ТКО этого города содержат большее количество пластика (6,5 %), а также 40,0 %

пищевых отходов, 28,8 % бумаги. Составы твердых коммунальных отходов Великобритании, Польши и Греции приведены в Таблицах 1.1, 1.2 и на Рисунке 1.1.

Таблица 1.1. Сводная информация о сборе коммунальных отходов в Великобритании [308, 309].

Источник	Центральные графства		Лондон и Бедфорд				Уэльс
	13,06	16,25	15,23	10,94	19,41	12,75	
Общее количество, кг/ чел в неделю	13,06	16,25	15,23	10,94	19,41	12,75	17,0
Состав, % масс.:							
Бумага и картон	35,9	26,4	24,1	23,8	25,3	22,3	23,6
Кухонные и садовые отходы	30,3	33,5	38,4	38,0	35,1	36,7	35,1
Стекло	6,4	5,7	6,2	6,6	6,5	6,2	7,2
Текстиль	2,1	2,4	2,4	2,7	1,5	2,6	2,4
Пластик	8,9	8,9	8,7	10,1	9,9	10,4	10,2
Черные металлы	4,0	3,7	2,9	2,7	2,7	2,8	3,6
Цветные металлы	1,3	2,0	0,8	1,0	1,0	0,8	1,0
Разнообразные горючие материалы	2,1	3,2	6,4	5,8	6,2	8,0	4,6
Разовые подгузники	4,4	3,7	5,1	6,9	5,0	5,8	3,6
Разнообразные негорючие материалы	1,4	7,6	2,9	0,8	4,4	1,3	2,8
Электрическое и электронное оборудование	не опред.	не опред.	0,8	0,9	1,1	0,8	0,7
Опасные отходы	не опред.	не опред.	0,2	0,2	0,1	0,5	0,6
Мелкая фракция	3,1	3,1	1,0	0,6	1,3	1,7	4,6

В Великобритании морфологический состав ТКО (Таблица 1.1) незначительно отличается в зависимости от города в котором был собран. При этом содержание отходов из пластика не превышает 10,4 %, а горючих компонентов не ниже 40 % от общей массы отходов. Авторы из Латинской Америки [23] отобрали образцы ТКО с гораздо более высоким содержанием пластмасс (80 %) в Жоинвилле, Бразилия. Такое высокое содержание пластика обусловлено производственной деятельностью предприятий в городе. В материале статьи [24] авторы исследовали ТКО из Бандар-Лампунга, Индонезия, который является столицей провинции Лампунг с крупными секторами сельского хозяйства и легкой промышленности, и обнаружили, что образцы содержали 52 % пластика и 34 % биомассы.

Таблица 1.2 - Морфологический состав ТКО в Кракове, Польша [11]

Компонент	Количество	
	кг/ чел в год	% масс во влажном состоянии
Пищевые отходы	91,5	40,50
Дерево	2,6	0,90
Бумага, картон	26,4	10,20
Пластик	29,1	12,10
Стекло	25,5	10,10
Текстиль	6,8	2,70
Металл	4,2	1,80
Опасные отходы	0,5	0,20
Композитные отходы	8,3	3,10
Инертные отходы	12,0	5,60
Другие фракции	10,4	4,10
Тонкие фракции (менее 10 мм)	21,8	8,50
Всего	239,1	100,00

Проведенный обзор показал, что, как правило, твердые коммунальные отходы имеют высокое содержание энергетически ценных фракций (не менее 40%) и влаги (более 50 %). Однако, в некоторых регионах влажность ТКО значительно ниже из-за климатических особенностей и способа сбора отходов в регионе.

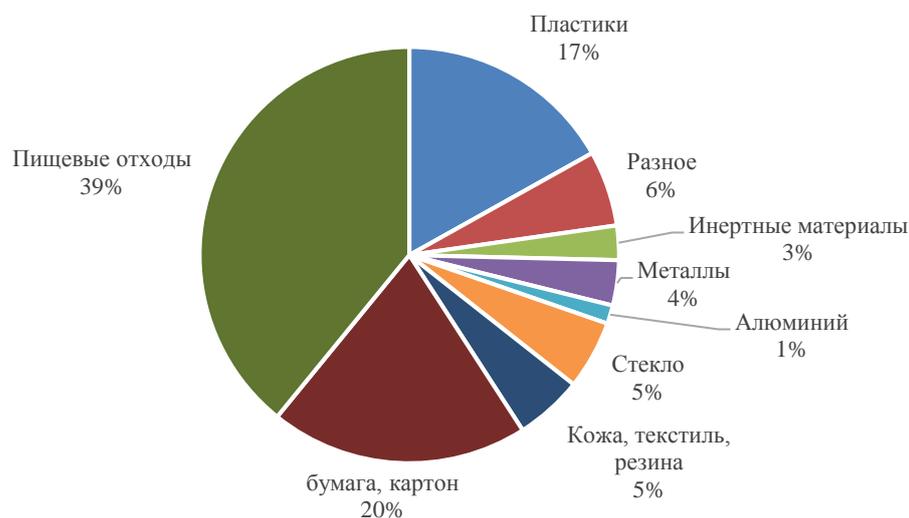


Рисунок 1.1 - Морфологический состав отходов на острове Крит, Греция [12]

В Российской Федерации состав ТКО все больше приближается к показателям в Европе. Для примера в Таблице 1.3 приведены морфологические составы ТКО для различных городов России [25; 26]. Стоит

отметить, что в РФ методика проведения морфологического состава ТКО регламентирована двумя документами [27; 28], в которых нет четкой практической инструкции по отнесению того или иного материала к определенному виду отходов. Поэтому при проведении сортировки ТКО присутствует доля субъективизма при отнесении того или иного отхода к определённой фракции.

Таблица 1.3 - Морфологический состав ТКО некоторых городов России [25, 26]

Компонент	Москва	Санкт – Петербург	Краснодар	Омск
Бумага, картон	31,9	19,7	26,1	20,8
Пищевые отходы	28,6	26,7	45,4	28,6
Дерево, листья	9,1	3,4	2,0	5,1
Текстиль	7,0	4,9	2,4	6,2
Кожа, резина	4,9	1,0	0,6	4,9
Полимеры	4,4	14,1	3,5	4,2
Кости	3,2	4,2	1,3	5,1
Металл	2,8	4,7	2,2	7,4
Стекло	0,6	8,1	2,7	8,9
Камни	0,5	2,8	1,9	1,9
Отсев	7,0	10,4	12,0	6,9

Можно увидеть (Таблица 1.3), что состав ТКО довольно значительно отличается по городам страны. Так, например, в Краснодаре доля пищевых отходов значительно превышает аналогичный показатель в мегаполисах Москве и Санкт-Петербурге (45,4 % против 28,6 и 26,7 % соответственно), что, возможно, объясняется более высоким развитием сельского хозяйства в Краснодарском крае. Полимерных материалов в отходах Санкт-Петербурга в 3,2 раза больше, чем в городе Москве (14,1 % против 4,4 % соответственно). Стеклобоя в отходах Москвы и Краснодара значительно меньше, чем в Санкт-Петербурге и Омске (0,6 и 2,7 % против 8,1 и 8,9 % соответственно). По-видимому, это связано с меньшим использованием стеклянной тары в первых городах.

Известно, что состав ТКО в одном и том же регионе может меняться с течением времени. На Рисунке 1.2 представлена диаграмма для сравнения морфологического состава ТКО в городе Москве в 2008 и 2015 годах по данным Академии коммунального хозяйства им. Памфилова [29].

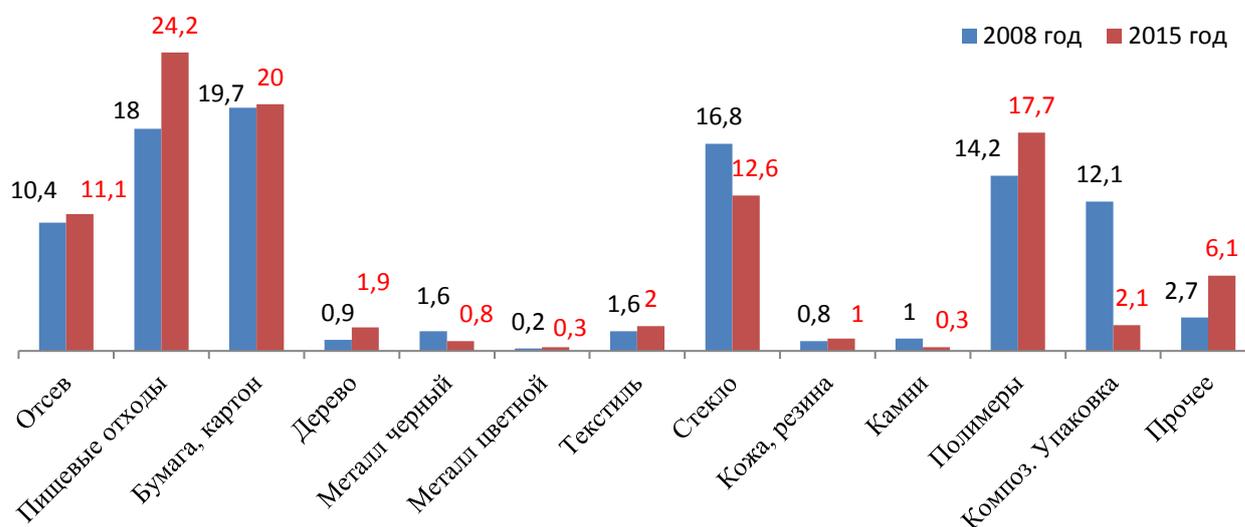


Рисунок 1.2 - Сравнение морфологического состава ТКО г. Москве в 2008 и 2015 гг. (% от общей массы отходов) [29]

За этот период на 3,5% выросла доля отходов из полимеров с 14,2 до 17,7 %, при этом стекла в отходах стало меньше примерно на 4%. Это яркое свидетельство того, что многие производители перешли на более дешевую пластиковую упаковку для своих товаров. Объем композитной упаковки снизился на 10 % за 7 лет, что также говорит о спаде популярности этого упаковочного материала у производителей товаров. Доля бумажных отходов за этот период практически не изменилась (20 %), черных металлов в ТКО стало меньше на 0,8 %. Доля пищевых отходов выросла на 6,2 % за обозначенный период.

Сравнительный анализ показал, что в зависимости от региона состав ТКО может существенно изменяться, но в целом для России, как и для стран ЕС доля горючих органических составляющих превышает 40 %.

Для оценки энергетического потенциала ТКО важно понимать элементный состав коммунальных отходов. Но здесь есть определенные

сложности, связанные с высокой нестабильностью морфологического состава ТКО и, как следствие, их химического состава [30]. Поэтому можно только говорить о примерных средних показаниях элементного состава смеси твердых отходов.

Так типичный элементный состав ТКО содержит более 80% суммы элементом С + О [14; 16; 31-33]. Наибольшее содержание углерода (более 60%) среди компонентов ТКО имеют материалы из полимеров. Обычно это полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТ) [34; 35].

Проведенный обзор литературных источников, где описан морфологический состав ТКО в различных регионах мира, показал высокое содержание влаги (до 50%) и наличие негорючих балластных компонентов (камни, стекло, керамика и др.). Например, в статье [13] обнаружили 53,31% влаги в ТКО, собранных в домохозяйствах города Гуанчжоу. Однако, есть и примеры с низкой влажностью ТКО, например, образцы отходов из восточного региона Китая, изучаемые в [36], содержали только 5,6% влаги, поскольку после сбора они были высушены на солнце. Авторами также была получена корреляционная зависимость между содержанием влаги и содержанием пищевых отходов в ТКО, выявленная зависимость свидетельствует о высоком сродстве этих показателей. Доля горючих фракций в составе ТКО была не ниже 40% от общей массы, что говорит о возможности использования энергетического потенциала отходов для производства энергии. При использовании энергетического ресурса таких отходов необходима предварительная подготовка сырья (сушка и сортировка от опасных и негорючих компонентов).

Как правило типовой процесс подготовки топлива из твердых коммунальных отходов (в международной классификации refuse derived fuel, RDF) включает четыре основных блока (Рисунок 1.3): грохочение, сортировка (баллистическая сепарация), измельчение и сушка.

Предварительная сортировка ТКО [37] начинается с разрывателя пакетов в которых как правило жители выбрасывают мусор. Далее отходы

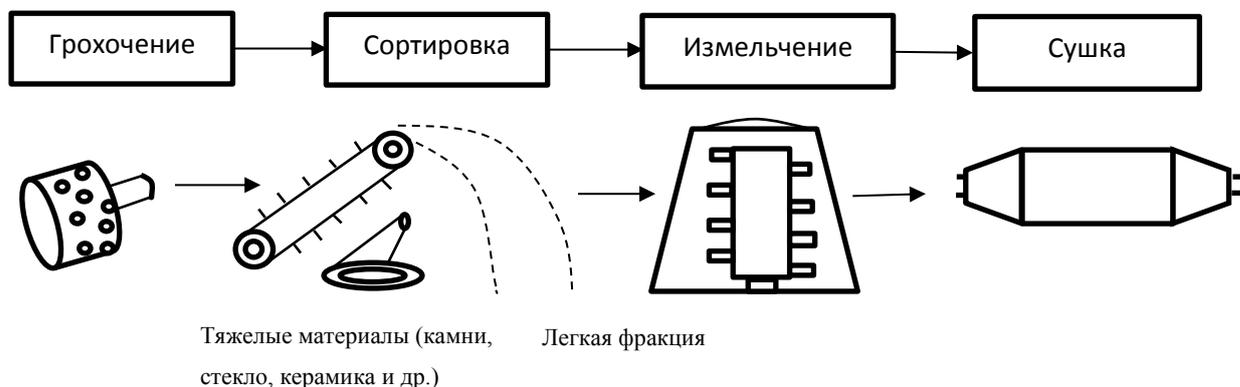


Рисунок 1.3 - Схема типовой линии производства топлива из твердых коммунальных отходов (RDF)

поступают в грохот для удаления мелкой фракции от общей массы более крупных ТКО (на этом этапе отсортировывают пищевые отходы и другой мелкий мусор). На следующем шаге задействованы магнитный сепаратор для извлечения черных металлов и ручная сортировка для удаления цветных металлов, которые после сбора в бункере отправляют на вторичную переплавку. Затем по ленточному конвейеру отходы поступают в молотковую дробилку, за которой следует воздушный сепаратор. И уже после сушки подготовленное топливо с горючими фракциями отправляют потребителю [38]. На последней стадии возможно использование оборудования для формирования пеллет или брикетов в зависимости от потребности предприятия-потребителя альтернативного топлива. RDF можно использовать на промышленных предприятиях (например, в цементных печах, ТЭЦ, доменных и др.) для восстановления полезной энергии.

Например, подготовленное топливо из отходов, которое производится в Вароклаве, Польша, содержит 31,57 % целлюлозосодержащих отходов, 30,26 % пластика и только 8,25 % пищевых отходов [39], а в Сетубале, Португалия - 29,5% целлюлозосодержащих отходов и 22,2% пластиков [40]. Такая предварительная обработка (сушка и удаление негорючих фракций) приводит к увеличению теплоты сгорания этого топлива [36].

В данной работе рассматривается изготовление RDF из горючих фракций ТКО в качестве альтернативного топлива для печей обжига цементного клинкера.

### 1.3 Состояние и тенденции развития мировой практики переработки ТКО

Снижение абсолютного количества твердых коммунальных отходов, первичная сортировка и квалифицированная утилизация – эти задачи стоят перед мировым сообществом. Однако, как показывает практика динамика роста отходов неутешительная [41-43]. Так согласно результатам анализа (Рисунок 1.4), проведенного Eurostat, несмотря на декларируемое снижение общего количества ТКО в странах Евросоюза, наиболее развитые экономики, такие как Австрия, Германия, Дания, Италия, Франция, Скандинавские страны, Швейцария и другие, не только не снижают, но и повышают удельный объем ТКО, который составляет в этих странах 500-800 кг/год на 1 человека. Новые члены Евросоюза (Венгрия, страны Прибалтики, Чехия, Румыния, Словакия) имеют более низкие показатели– 300-400 кг/год/чел., при этом в большинстве стран сохраняется тенденция к сокращению объема ТКО [44].

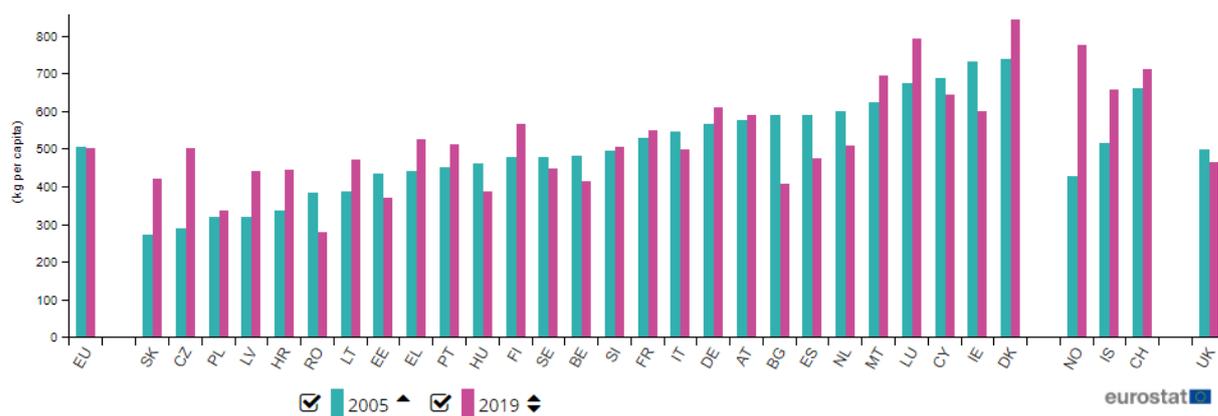


Рисунок 1.4 - Динамика образования твердых коммунальных отходов в странах Европейского союза с 2005 по 2019 гг. (кг/чел.) [44]

Другая статистика от Eurostat (Рисунок 1.5). показывает, что за последние 16 лет в Евросоюзе при росте общего количества ТКО, наблюдается резкое

сокращение полигонного захоронения (-32%), за счет увеличения термических способов утилизации (+12%) и, так называемого, рециклинга (+19%), т.е. возвращения части отходов в хозяйственный оборот [45]. При этом несмотря на интенсивный рост объемов, перерабатываемых в результате технологий рециклинга, энергетическое использование ТКО не теряет прежнего значения, доля коммунальных отходов, утилизируемых с получением энергии увеличилась за 16 лет с 17 до 28 %.

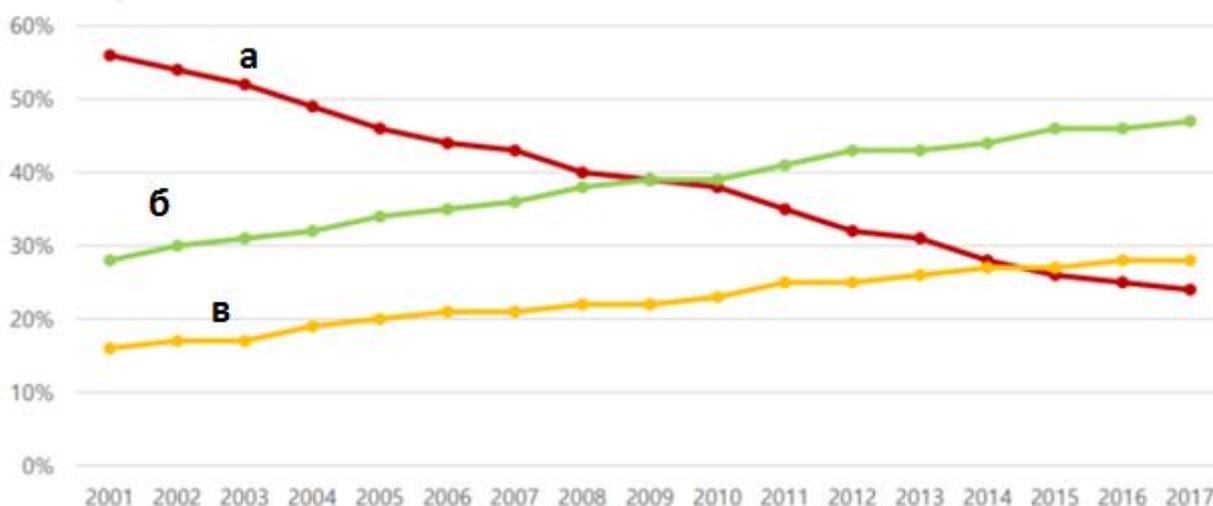


Рисунок 1.5 - Изменение доли перерабатываемых ТКО различными методами в Европейском союзе за 2001-2017 гг. (кг/чел/год) [45] а) захоронение на свалке; б) энергетическая утилизация отходов; в) рециклинг (вторичная переработка отходов)

Согласно Европейскому опыту в обращении с коммунальными отходами видны следующие направления развития этой отрасли [46]:

- энергетической утилизации отходов (Waste-to-Energy). Это направление подразумевает, прежде всего, получение экологически чистых (с точки зрения производства и использования) энергоносителей: сбор и утилизация биогаза полигонов; получение биогаза из отходов анаэробным ферментированием и др.;

- активного строительства современных мусоросжигательных заводов с комплексной утилизацией тепловой и электрической энергии;

- производство вторичного топлива RDF (refused derived fuel) из горючих компонентов отходов для использования в печах энергоёмких производств.

## 1.4 Энергетическая утилизация ТКО

Множество исследований, например [47-50], доказывает, что извлечение энергии из ТКО является экономически целесообразным способом переработки. Таким методом можно получать различные формы энергии, такие как тепло, электричество или подготовленное топливо [51]. Технологии энергетической утилизации можно разделить на две категории. Первая - биологическая переработка, с помощью которой производится горючее топливо, такое как водород, метан и другие газы. Эта технология конверсии включает анаэробный процесс механико-биологической очистки. Вторая - технологии термической переработки, включающие сжигание, газификацию и пиролиз [52].

**Биологическая переработка ТКО** - это экологически чистая технология рекуперации энергии [53]. Ключевой технологией здесь является анаэробное сбраживание, где под действием микроорганизмов органическое содержимое ТКО разлагается с образованием биогаза и илового остатка. Поэтому этот процесс предпочтителен для ТКО, содержащих большую долю органических биоразлагаемых веществ и влаги. Для поддержания такого процесса требуется бескислородная среда. Выход биогаза на тонну влажных отходов составляет 23–265 м<sup>3</sup> [54]. Причем, как отмечают авторы [54], параметры процесса и морфологический состав ТКО сильно влияют на качество и количество производимого биогаза. Получаемый таким способом биогаз обычно состоит из 50–75 % метана, 25–50 % углекислого газа и 1–15 % других газов [55]. В работах [56; 57] отмечено, что образовавшийся ил можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Однако, на практике такие удобрения не пригодны для сельхозугодий ввиду высокого содержания в иле тяжелых металлов и других загрязнителей. В целом этот метод энергетической переработки применим для получения энергии и восстановления питательных веществ из влажных ТКО с высоким содержанием пищевых отходов.

Снижение нагрузки на окружающую среду при обращении с растущими объемами ТКО и истощение запасов традиционного топлива послужило стимулом для исследований по преобразованию ТКО в возобновляемые ресурсы [58]. При термической переработке ТКО можно получить следующие энергетические продукты: синтез-газ, жидкие продукты с высоким содержанием углеводородов, твердый углеродистый остаток или тепловая энергия. Для данного метода переработки подходят ТКО с низким содержанием влаги и пищевых отходов.

**Сжигание** - это один из способов получения энергии, при котором ТКО окисляют при температуре 900–1200 °С в присутствии достаточного количества кислорода [59]. Обычно для этого метода утилизации используют неподготовленные отходы. При этом можно получить примерно 500–600 кВт в ч электроэнергии на тонну ТКО [60]. Поскольку свойства ТКО, как правило, позволяют поддерживать горение без введения дополнительного топлива, экономия затрат на получение энергии становится значительной. С позиций экологии замещение традиционного топлива отходами предотвращает ущерб, наносимый окружающей среде добычей традиционного топлива, выделением диоксида углерода при сжигании первичного топлива, выделением метана при разложении органических отходов на полигоне, парниковый эффект от которого в 20 раз превышает эффект от диоксида углерода, возникающего при сжигании отходов [61]. Сжигание в европейских странах было признано альтернативным методом обращения с ТКО в дополнение к захоронению и компостированию [62]. Также признано, что коммунальные отходы являются надежным источником возобновляемой энергии.

**Газификация** - еще один способ получения энергии из органической составляющей ТКО. Этот процесс имеет широкое применение, особенно при преобразовании угля в газ богатый  $H_2$  и  $CO$  для производства чистой энергии. В последнее время ТКО стали рассматриваться как источник для получения энергии в процессе газификации [63]. При газификации органические компоненты ТКО преобразуются в синтез-газ, состоящий из диоксида

углерода, монооксида углерода, водорода и метана [64]. Перед газификацией требуется предварительная обработка сырья, высокие температуры 800–1600 °С и контролируемая подача кислорода [59]. Выход синтез-газа во многом зависит от состава отходов и типа используемого газогенератора. Данным способом можно производить примерно 500–2500 м<sup>3</sup> синтез-газа на 1 тонну отходов [65].

Технология термодеструкции без доступа кислорода (**пиролиз**) также получила распространение как способ получения ценных продуктов при переработке органической составляющей ТКО. В ходе этого процесса получают газообразные, жидкие и твердые продукты при температурах от 300 °С до 900 °С или выше [66]. В результате пиролиза происходит разложение сложных органических веществ из состава ТКО на фрагменты с менее развитой углеродной цепью. Данный метод переработки требует подвода внешней энергии [67]. Здесь также количество и качество получаемых продуктов пиролиза зависят от состава и размера частиц отходов, а еще от температуры обработки, скорости нагрева, времени пребывания исходного сырья в реакционной зоне [48; 68]. Фракции, получаемые при пиролизе ТКО представляют собой ценные продукты, которые можно использовать для получения энергии или, после дополнительной обработки, как товарный продукт.

В дальнейшем сжигание в промышленных печах-реакторах и пиролиз с получением горючих продуктов рассматривались как способы переработки органических компонентов ТКО с предварительной стадией подготовки RDF топлива. Печи предприятий Липецкой области компаний АО «Липецкцемент» и ПАО «НЛМК» рассматривались как потенциальные потребители этого вида продукции.

### **1.5 Сжигание ТКО в промышленных печах. Экологические аспекты сжигания ТКО в промышленных печах**

Последнее время достаточно широко по всему миру внедряют технологии, которые позволяют сжигать топливо из ТКО в действующих

энергоёмких печах-реакторах (доменные печи, вращающиеся печи и другие). Данный способ утилизации особенно актуален для регионов, где уже имеются работающие печи, в которых возможно осуществить процесс. Сжигание в промышленных печах позволяет утилизировать горючие компоненты ТКО и использовать их энергопотенциал для замещения части традиционных видов топлива (как правило, угля или природного газа). Предприятие получает экономию от сокращения затрат на дорожающее ископаемое углеродное топливо, а город получает существенное сокращение объёма захораниваемых на полигоне отходов. При этом отсутствуют капитальные затраты на строительство дорогих мусоросжигательных заводов (МСЗ), так как в качестве печи для сжигания используется действующее оборудование в регионе. Остается только открытым вопрос экологической безопасности сжигания альтернативного топлива (АТ) из ТКО в печах, который рассмотрен ниже.

Сравнение сжигания отходов с традиционным использованием угля на ТЭЦ в США показало, что при сохранении общих принципов технологии сжигания и очистки газов, как для угля, так и для ТКО, сжигание последнего требует внесения существенных технических изменений [69]. Авторы приводят сравнительную характеристику свойств угля и ТКО (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Сравнение типичных свойств углей (битуминозных) и ТКО [69]

Содержание компонентов, % масс	Уголь	ТКО
Углерод	70	25
Водород	5	3
Кислород	5	20
Минеральные примеси	10	25
Азот	1,5	0,5
Сера	1-5	0,5
Хлор	0,005-0,6	0,2-0,6
Влага	5	25
Теплота сгорания, МДж/кг		
	28	11

Несмотря на высокую разницу в теплоте сгорания, эффективность сжигания ТКО можно существенно увеличить, используя современные системы управления процессом.

Твердые коммунальные отходы представляют собой гетерогенную смесь, в которой присутствуют почти все химические элементы в виде различных соединений. Наиболее распространенными элементами являются углерод, кислород и водород, входящие в состав органических соединений. При сжигании ТКО их теплота сгорания определяется именно этими элементами.

Сжигание ТКО, как правило, является окислительным процессом, и в камере сжигания преобладают окислительные реакции. Главными продуктами сгорания углерода и водорода являются, соответственно,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При неполном сгорании образуются нежелательные продукты – угарный газ  $\text{CO}$ , низкомолекулярные органические соединения, полициклические ароматические углеводороды, сажа и др. Аналогичные соединения могут быть продуктами реакций, происходящих в зоне более холодных элементов оборудования (например, на выходе из печи, стадии газоочистки и т.д.). Необходимо учитывать так же, что в ТКО присутствуют потенциально опасные элементы, характеризующиеся высокой летучестью, токсичностью и повышенным содержанием: галогенов, азота, серы и тяжелых металлов [70].

ТКО содержат в себе смесь наиболее часто встречающихся металлов – Fe, Zn, Cu, Sn, Cr, Pb. Но нельзя исключать вероятность попадания туда и весьма токсичных металлов и их соединений – Cd и Hg. Все перечисленные элементы относятся к тяжелым металлам и вместе с их производными являются наиболее опасными экотоксикантами. При сжигании они, как правило, переходят в летучие формы и уносятся с отходящими газами. Однако при использовании топлива из ТКО в цементных печах можно предполагать связывание этих металлов цементной матрицей. Подробно данная тема изучалась в [71]. Согласно полученным результатам, подтвержденным такими высокоэффективными методами анализа, как XRD, MIP, DSC, FTIR, EDX, TCLP, в цементной матрице сульфоалюмината кальция, при смешивании с летучей золой ТКО, формируется наряду с фазой этtringита Aft, Friedel - фаза, которая представляет собой новую форму гидратов, способную химически

связывать тяжелые металлы. В условиях цементного производства, где такое смешение происходит при подаче топлива в обжиговую печь, обеспечивается связывание летучих фракций тяжелых металлов. При этом за счет химического взаимодействия обеспечивается прочная стабилизация данных соединений, предупреждающая впоследствии эмиссию ионов тяжелых металлов из строительных конструкций на основе цемента. Отработанная система удаления летучей золы в технологии цементного производства и дополнительное удаление металлов из «хвостов» ТКО на стадии подготовки последних к использованию в качестве топлива, а также невысокое содержание опасных металлов в ТКО позволяют минимизировать экологический ущерб от загрязнения рабочей площадки.

Другой экологической проблемой, которая требует рассмотрения при организации энергетической утилизации отходов является возникновение полихлордибензодиоксинов (ПХДД), полихлордибензофуранов (ПХДФ) и родственных им соединений, не уступающих в своей токсичности. Всего известно 75 конгенов ПХДД и 135 ПХДФ. [72-74] (Рисунок 1.6).

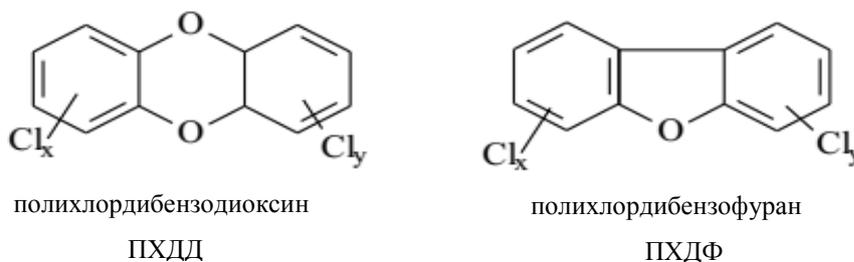


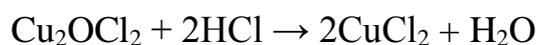
Рисунок 1.6 - Структурные формулы полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ)

Данные соединения образуются в виде примесей в различных технологических процессах, а также при горении некоторых материалов. В последние годы было установлено, что эти поллютанты циркулировали в окружающей среде всегда, поскольку в небольших количествах они образуются при горении древесины. Считается, что предприятия по сжиганию коммунальных и промышленных отходов являются основными антропогенными источниками этих соединений. Одним из уникальных

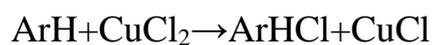
свойств всех ПХДД и ПХДФ является их чрезвычайная термическая устойчивость. Они разлагаются при температурах выше 1100 °С. Но даже при таких условиях может происходить их вторичный синтез, если продукты быстро выводятся из зоны горения. Поэтому на современных мусоросжигательных заводах прибегают к двухступенчатой технологии: отходы сжигают при относительно низких температурах (порядка 600 - 750 °С), а отходящие газы подают в камеру, в которой они находятся не менее 4-7 сек. при температуре 1200-1400 °С [72-74].

Как известно существуют два физико-химических механизма образования ПХДД и ПХДФ [75]: 1) синтезирование из углерода в процессе его окисления при избытке кислорода в присутствии соединений хлора (и брома) и соединений меди как катализаторов; 2) из соединений, которые уже имеют подобную структуру - например, хлорбензолов и хлорфенолов. При реализации первого механизма в реакции практически участвуют углеродсодержащие частицы летучей золы и хлориды (бромиды), источником которых могут быть хлорсодержащие пластмассы типа ПВХ, бромсодержащие составы, присутствующие в электронном ломе в качестве антивоспламенителей, а также соединения меди. Второй механизм реализуется при наличии в ТКО таких, например, соединений как хлорбензолы или хлорфенолы, хотя содержание их и невелико (например, гексахлорбензола в ТКО 0,0005 г/т, иногда 0,014 г/т [70]). Общепринятые в мировой практике механизмы образования ПХДД и ПХДФ при переработке ТКО включают следующие процессы [75]:

1) реакция Дикона – на этой стадии HCl превращается в хлор в присутствии металлических катализаторов, в частности хлорида меди [76].



2) окисление трансферных лигандов – этот механизм включает прямое присоединение хлора по механизму окисления трансферных лигандов [77, 78].





где Ar - ароматические углеводороды.

3) последовательное хлорирование [79-81].

По мнению приведенных выше авторов ПХДД / ПХДФ могут формироваться за счет следующих факторов:

- плохое или неполное сгорание из-за низкого содержания кислорода, низкие температуры, недостаточный масштаб турбулентности, слабый контроль процесса и короткое время пребывания в камере сгорания [82-84]
- наличие хлора, газообразного хлора и хлористого водорода;
- присутствие некоторых металлов, в частности меди, хлорида меди [85, 86];
- доступность активной поверхности от летучей золы и несгоревших частиц материала.

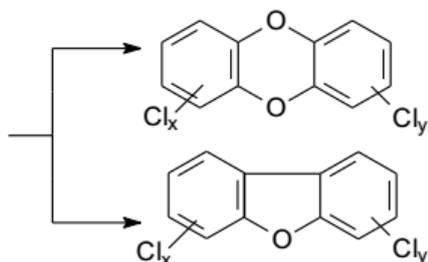
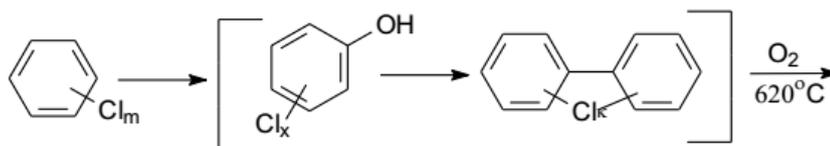
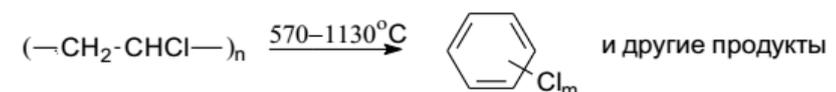
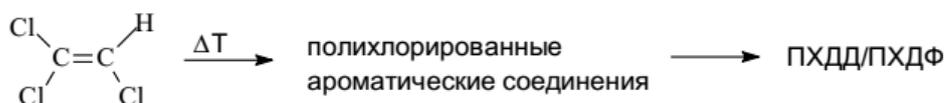
Кроме того, при рассмотрении возможностей образования диоксинов в цементной печи при сжигании ТКО необходимо базироваться на научно-практических исследованиях, результаты которых представлены в обзорных статьях [87, 88], которые также, как и [75] приводят указанные выше факторы в качестве определяющих.

В твердых коммунальных отходах может содержаться материалы из ПВХ в небольших сложноопределяемых количествах, дерево, текстиль, металлы, среди которых можно предположить и наличие меди, а также много бумаги и различных пластиков. Все эти вместе взятые материалы и являются потенциальным источником образования диоксинов по вышеуказанным механизмам. Схемы потенциальных превращений представлены на Рисунке 1.7 [88].

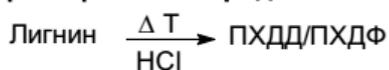
Из представленных схем видно, что необходимым условием образования ПХДД и ПХДФ является наличие в реакционной смеси газообразного хлора. В технологических процессах сжигания коммунальных и промышленных отходов источниками хлора являются хлорсодержащие соединения. Главный источник – хлористый водород, присутствующий в

органическом топливе, со средним содержанием от 400 до 600 мг/кг. Содержание хлора в ТКО оценивается на уровне 0,45-0,90 % по массе [73]. При этом основным поставщиком хлора при высокотемпературном образовании ПХДД/ПХДФ является хлористый водород (соляная кислота), разлагающаяся по реакции Дикона. Образовавшийся свободный хлор далее вступает в реакцию с имеющимися в реакционной смеси ароматическими

### Хлорароматические предшественники



### Хлоролефиновые предшественники



### Пиролиз и хлорирование природных предшественников

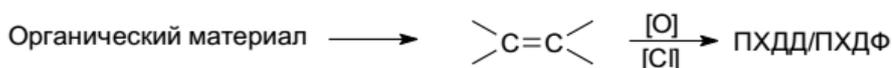


Рисунок 1.7 - Схемы образования диоксинов [73]

соединениями и процессы образования диоксинов идут по третьей из указанных схем. Уменьшение концентрации хлористого водорода приводит к сокращению эмиссии ксенобиотиков. Все это в равной степени относится и к другому галогену – бром, который так же содержится в некоторых количествах в ТКО и может вступать в подобные хлору реакции с

ароматическими органическими веществами по схеме, приведенной на Рисунке 1.8 [73].

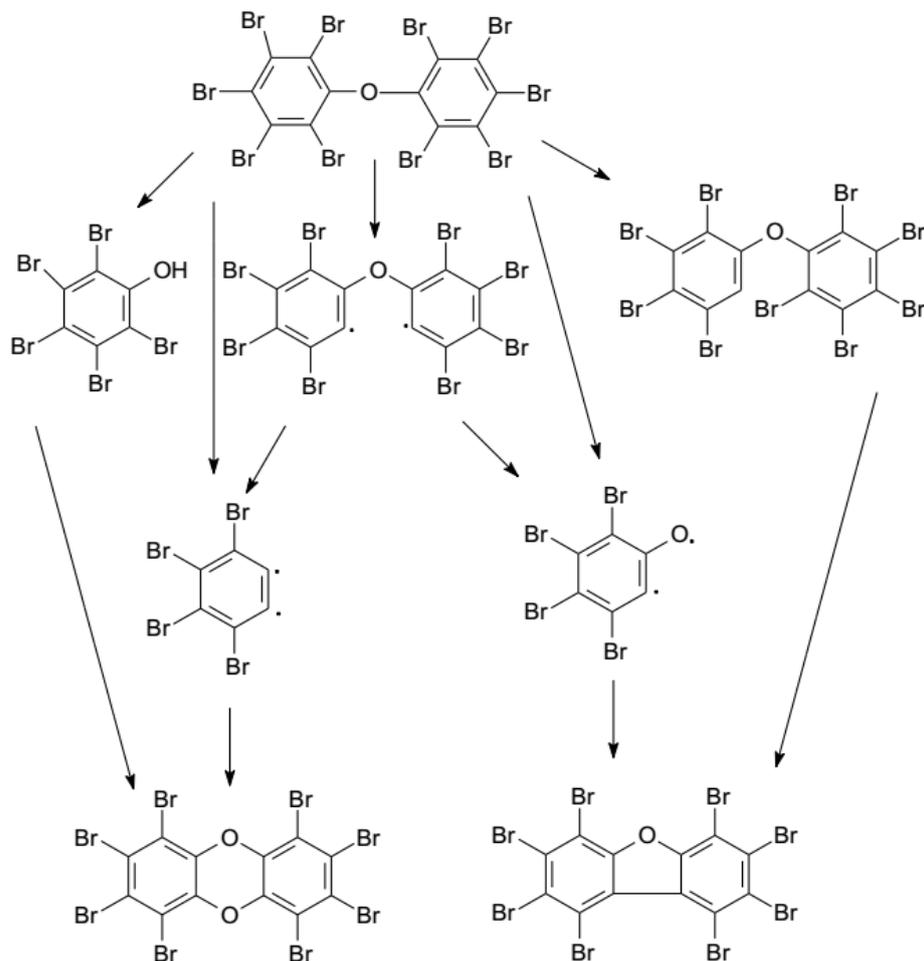


Рисунок 1.8 - Схема образования бромистых соединений [73]

Эмиссия следов органических соединений, как правило, является результатом недоработок в проектировании и/или управлении системой сгорания. Использование передовой практики организации горения топлива позволяет разрушать органические вещества в процессе сгорания топлива. Правильное управление подачей воздуха и смешиванием воздуха с топливом, ликвидация «застойных» зон в печах, оптимальный температурный режим способствует тому, что эмиссии вредных органических соединений не происходит [69]. Микроэлементы при сгорании ТКО осаждаются на золе уноса и могут быть эффективно удалены при пылеулавливании.

В настоящее время в мировой практике современные установки предусматривают следующие способы улавливания диоксинов и полиароматики [89]:

- устройство подачи измельченного активированного угля в струю дымовых газов с последующей фильтрацией потока рукавными фильтрами;
- каталитические преобразователи для селективного восстановления оксидов азота аммиаком с одновременным окислением диоксинов и фуранов;
- адсорберы с активным углем, коксом или сорбалитом (смесью активного угля с гидроксидом кальция).

Использование таких мер (технология ADIOX®) на мусоросжигательном заводе Holstero, Дания, обеспечило улавливание 99 % диоксинов ( Таблица 1.5) [89].

Таблица 1.5 - Степень очистки дымовых газов по технологии ADIOX® на МСЗ Holstero, Дания [89]

Диоксины в дымовых газах, нг/м <sup>3</sup>	Диоксины в очищенных газах, нг/м <sup>3</sup>	Степень очистки, %
1,1	0,0038	99,7
1,3	0,0025	99,8
2,2	0,0048	99,8
4,8	0,031	99,4
1,6	0,0058	99,6

Некоторые авторы [90, 91] утверждают, что применение вихревых или циклонных топок обеспечивает существенное снижение продуктов неполного горения. Кроме того, многие авторы предлагают использовать в печах для связывания диоксинов оксид и гидроксид кальция [92; 93]. Надежными способами представляются технологии многоступенчатого сжигания и доочистки газов. Концентрация поллютантов, выбрасываемых в атмосферу, при такой технологии сжигания, приведена в Таблице 1.6 [94].

Опыт многих Европейских стран показывает, что при квалифицированном подходе экологические проблемы разрешимы, при этом обеспечивается существенный экономический эффект. По международным

оценкам, Швеция – бесспорный мировой лидер в получении энергии из отходов [96].

Таблица 1.6 - Концентрация вредных веществ в приземном слое атмосферы при использовании пятиступенчатого сжигания ТКО [94]

Поллютант	Концентрация в приземном слое атмосферы, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
Пыль, летучая зола	0,0000196	0,5
Тяжелые металлы	0,00000217	0,001
Оксид серы	0,0000194	0,5
Оксиды азота	0,00981	0,085
Фтористый водород	0,00000111	0,02
Поллютант	Концентрация в приземном слое атмосферы, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
Хлористый водород	0,0000074	0,2
Диоксины и фураны	0	$0,5 \cdot 10^{-9}$
Ртуть	0,000000277	0,003

Более 2 млн. т ТКО и примерно такое же количество промышленных отходов сжигается на шведских МСЗ. С помощью полученной при этом энергии снабжаются теплом 810 тыс. домов, что составляет около 20 % всего производимого в округе тепла. При этом эмиссия CO<sub>2</sub> сократилась на 2,2 млн. т за год, что соответствует выбросам 680 тыс. автомобилей с бензиновыми двигателями за год. Несмотря на рост сжигания мусора, количество выбросов сократилось. Например, выбросы в воздух тяжелых металлов от сжигания ТКО сократились с 1985 г. на 99 % [96].

В работе [97] приводится информация об энергетической эффективности совместного сжигания топлива, подготовленного из твердых коммунальных отходов (ТКО), и ископаемого топлива в цементных печах, по сравнению с их отдельным сжиганием на мусоросжигательных и цементных заводах. Авторами статьи предлагается получать топливо, подготовленное из отходов на мусоросортировочных станциях в дробленном виде навалом в брикетах и гранулах. Альтернативное топливо подготавливается путем сортировки, дробления и сепарации с увеличением содержания высококалорийных компонентов (пластика, резины, кожи, бумаги, дерева), а

также удаления экологически вредных фракций (металлов, композиционных пластиков, элементов питания, отработавшей электроники), балластных компонентов (песок, камень, стекло) и влажных пищевых отходов. Приведенные основные теплотехнические характеристики полученного топлива показывают, что его низшая теплота сгорания находится на допустимом минимуме, рекомендуемом требованиями стран ЕС.

В работе [98] сообщается, что для термической утилизации отходов подходят доменные и высокотемпературные трубчатые печи, а также конвейерные обжиговые машины. Необходимо указать, что все доменные и трубчатые печи (цементные, известковые и прочие) имеют противоточную схему движения газов и материала. Если загружать топливо из ТКО в «холодный» конец печи, то есть вместе с шихтой без дополнительных значительных технических решений, то это приведет к возгонке и к низкотемпературному сгоранию большей части отходов в низкотемпературных зонах, перед тем как они попадут в горячую зону печи. Соответственно, большое количество загрязняющих веществ будет выноситься дымовыми газами этих печей. Поэтому авторы рекомендуют загрузку альтернативного топлива из ТКО с «горячего» конца печи вместе с природным газом. В таком случае ТКО попадает в зону с температурой более 1800 °С, что позволяет минимизировать возможный синтез ПХДД, ПХДФ и других загрязнителей. В цементной печи дымовые газы, проходя через декарбонизатор будут частично очищаться присутствующей активной известью СаО. Однако, все равно есть риск вредных веществ в отходящие газы из-за наличия байпасных каналов и высокой скорости движения газа.

Одним из возможных рисков сжигания RDF в печи обжига цементного клинкера является попадание нежелательных соединений в цемент из золы ТКО, которые могут ухудшить показатели товарного продукта. Поэтому в диссертационной работе рассматривалась возможность получения горючего газа при пиролизе топлива из отходов. Полученный газ, если он будет иметь

достаточный энергетический потенциал, можно использовать совместно с природным газом для частичной его замены при обогреве обжиговой печи.

### **1.6 Пиролиз органической составляющей ТКО**

Процесс пиролиза можно разделить на быстрый, пиролиз на средней скорости и медленный на основе соответствующих скоростей нагрева. Как правило промышленные установки относят в категорию медленного пиролиза [99]. В ходе процесса термодеструкции отдельные компоненты ТКО могут давать различные промежуточные продукты, а они в свою очередь могут взаимодействовать друг с другом, образуя новые продукты реакции [100]. То есть пиролиз ТКО представляется довольно сложным процессом с протеканием сложных химических реакций. В статьях [101-103] с целью детализации механизма совместного взаимодействия компонентов при пиролизе ТКО, в лаборатории и в промышленном масштабе были проведены испытания на совместный пиролиз различных составляющих. Доказано, что эффектом от совместного пиролиза может послужить увеличение скорости пиролитических реакций и изменение выхода и состава конечных продуктов термодеструкции сырья [104-106].

В ряде работ было предложено использование газа и жидких продуктов пиролиза ТКО в качестве альтернативного топлива [107; 108] и сырья для производства химической продукции [109; 110]. Твердый продукт реакции, пироостаток, может использоваться в качестве адсорбента [111], химических катализаторов [112], электронных проводников в процессах анаэробного сбраживания [113] и поглотителей углерода [114].

При рассмотрении данного способа переработки стоит обращать внимание на экономическую составляющую, то есть необходимо добиться наибольшего выхода ценных продуктов при пиролизе ТКО. Также необходимо учитывать затраты на обогрев пиролизной установки, так как данный процесс является эндотермическим.

Результаты изучения пиролиза на стадии лабораторных исследований приведены в работах ряда авторов [115-117]. Во многих из них использовали термогравиметрический анализ (ТГА) для изучения процесса. Часто анализ ТГА проводится с последующей газовой хроматографией и/или масс-спектрометрией для идентификации продуктов. Исследования проводили в температурном диапазоне как правило от 25 до 900 °С [19; 118-120]. В большинстве работ использовали преимущественно реакторы с неподвижным слоем. Например, ученые [121] провели испытания пиролиза в реакторе с неподвижным слоем объемом 0,59 л. Авторы статьи [122] использовали реактор с неподвижным слоем с внутренним диаметром 5 см и длиной 52,5 см, а в работе [123] провели пиролиз в двухступенчатом реакторе с неподвижным слоем с внутренним диаметром 4 см и длиной 48 см, который был оборудован двумя последовательными трубчатыми электрическими печами мощностью 1,5 кВт. Исследователи [36] использовали реакторы с неподвижным слоем, каждый с различными температурными зонами. В работе [124] использовали трубчатый реактор длиной 100 см и внутренним диаметром 5,4 см (объем 2,3 л), а авторы [125] провели пиролиз в горизонтальной трубчатой печи, оснащенной кварцевой трубкой с внутренним диаметром 9,5 см и длиной 100 см.

Некоторые исследователи использовали [23, 40] муфельные печи для пиролиза более крупных образцов отходов, а полученные таким образом результаты можно использовать при разработке и планировании пилотных или крупномасштабных испытаний.

Также ученые для улучшения характеристик пиролиза ТКО применяли новые виды реакторов. Например, в статье [126] описаны результаты проведенных испытаний пиролиза с помощью микроволнового излучения в микроволновой печи. В этом случае выход жидких продуктов составил 30,24% в условиях пиролиза при температуре 400 °С, времени 30 минут и уровне мощности 450 Вт. Авторы [126] утверждают, что использование ультразвука в системе пиролиза подавляет образование кислородсодержащих соединений

в нефтепродуктах, улучшая их качество как альтернативного топлива. В работе [127] было доказано, что скорость нагрева и температура в реакционной зоне при пиролизе ТКО может в значительной степени изменить выход продуктов реакции.

Основными **продуктами пиролиза** твердых коммунальных отходов являются пирогаз, сконденсировавшиеся жидкие продукты и пироостаток. В Таблице 1.7 представлены результаты исследования продуктов пиролиза ТКО из различных источников.

Таблица 1.7 - Состав и некоторые свойства продуктов пиролиза ТКО, их компонентов и смеси ТКО с другими органическими фракциями

Исходное сырье	Материальный баланс, % масс	Состав	Характеристики продуктов пиролиза	Область применения	Ссылка
ТКО	Тв. остаток: 48,1–49,7%; Газ: 38,3–43,6%; Жидкая фракция: 6,8–13,1%	не определялся	Синтез-газ выход > 80 об.%, CO и H <sub>2</sub> с теплотворной способностью 16 МДж / м <sup>3</sup> , полученный при > 900 °С	Пирогаз как синтез-газ или исходное сырье для химической продукции, тв. остаток как топливо	[128]
Картон	Масло: 47,0% (450 °С); Жидкая фракция: 8,5–47,0%	Концентрация метанола из гемицеллюлоз и лигнина при 350 °С в шесть раз выше, чем при 400/450 °С.	не определялся	Масло с высоким содержанием кислородсодержащих соединений	[129]
Полиэтилен	не определялся	Простой анализ пиролизного масла	Масло: pH 5,9, плотность 0,809 г / см <sup>3</sup>	Пиролизное масло как замена дизельного топлива	[130]

Исходное сырье	Материальный баланс, % масс	Состав	Характеристики продуктов пиролиза	Область применения	Ссылка
Смесь органической фракции ТКО и угля	Тв. остаток: 39–42%; Жидкая фракция: 22–24%; Газ: 33–38%; НВС: Тв. остаток: 61–73%; Жидкая фракция: 12–24%; Газ: 14%	Основные компонентны пиролизного газа: CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; Жидкая фракция: тяжелая и легкие смолы	не представлен	Товарные продукты синтез-газ и/или масла для дальнейшей обработки	[131]
Пищевые отходы	Газ: 45,1–51,3%; тв. остаток: 28,3–37,3%; Жидкая фракция: 17–19%	Основные компонентны пиролизного газа: H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> ; Жидкие продукты: пирролидины, нитрилы, аллоза, жирные кислоты	CO <sub>2</sub> снизил содержание жидкой фракции на 6,6% и 6,2% при 600 °С и 700 °С.	не представлен	[132]
ТКО	Газ: 22–44%; пиролизное масло: 13–32%	Газ: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> ; жидкая фракция: кислородсодержащие соединения, ароматические углеводороды, полиароматические соединения	Водородный показатель жидких продуктов рН > 8, высокая концентрация легких ароматических углеводородов	Пирококк как адсорбент	[133]
Смесь сосновых опилок и ПВД	Газ: H <sub>2</sub> (63–88 моль %)	Основные компоненты пиролизного газа: H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Состав H <sub>2</sub> 86,74 % моль	не представлен	[134]
Смесь ксилана и ПВХ	Газ: 57–84%, пиролизное масло: 2–12%, Тв. остаток: 12–22%	Жидкие продукты: ароматические углеводороды (до 92,29%)	не представлен	не представлен	[135]

Исходное сырье	Материальный баланс, % масс	Состав	Характеристики продуктов пиролиза	Область применения	Ссылка
Смесь ТКО и древесных опилок	Тв. остаток: 10,19%; газ: 75,98%	Газ: CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> ; тв. остаток: неорганические соединения	Теплота сгорания смеси 23,93 МДж / кг. Пиролиз такой смеси и дожигание сводят к минимуму образование HCl, диоксинов и фуранов.	Тв. остаток и газообразные продукты в качестве топлива	[136]
Смесь пластиков (PE, PP, PS, PET)	500 °С: газ (8–22%), жидкие продукты (68–86%), тв. ост. (3–5%); 600 °С: газ (28–52%), жидкие продукты (44–67%), тв. ост. (3–5%)	Состав газа: H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , алканы, алкены; жидкие продукты: углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> : 50–60%, C <sub>16</sub> и выше: 30–50%	не представлен	Выделение ароматических соединений	[137]
Смесь ТКО и сырой нефти	Жидкие продукты: 11–39%, газ: 15–37%, тв. остаток: 6–46%	Газ: углеводороды, тв. остаток: углерод, жидкие продукты: жидкий углеводородный дистиллят.	Твердый остаток: 93–95% С	Тв. ост. как топливо, жидкие продукты как дизельное топливо	[138]
Древесные отходы	Тв. ост.: (400 °С): 24–35% ; (600 °С): 16–26%	не представлен	Тв. остаток: более 60 % связанного углерода с соединениями Cl, N и S	Тв. ост. для землепользования	[139]

Исходное сырье	Материальный баланс, % масс	Состав	Характеристики продуктов пиролиза	Область применения	Ссылка
ТКО	Газ: 4,8%; жидкие продукты: 38,5%, тв. ост.: 29,2%	Газ: 42% CH <sub>4</sub> , 22% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 8,8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Теплота сгорания газа 47,9 БТЕ, пиролизного масла 49,4 БТЕ	Жидкие продукты: топливо; тв. ост. как уголь	[140]
RDF	не представлен	Тв. ост.: биоуглерод, минеральный состав: Ca, Si, Fe, Na, Al	Тв. остаток с теплотой сгорания 20,1–26,2 МДж / кг, что соответствует 84,5–91,7% от исходной теплоты сгорания RDF	RDF как топливо	[141]

**Пиролизный газ** содержит легкие фракции, включая H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> и углеводороды. В работе [142] было отмечено, что газовые продукты из осадка сточных вод и органической мелочи имели более низкую теплоту сгорания 11,8–19,1 и 18,2–21,0 МДж/м<sup>3</sup>, соответственно. Но этого количества тепла было достаточно для их использования в качестве альтернативного топлива. Авторы статьи [143] отметили, что высокая температура увеличивает выход газа из-за сильно эндотермического характера генерации пирогаза из биомассы. Например, в работе [122] отметили, что при более 700 °С пирогаз генерировался с образованием более 80% об. CO + H<sub>2</sub> и теплотой сгорания 16 МДж/м<sup>3</sup>. Было показано, что при совместном пиролизе нескольких типов биомассы выход H<sub>2</sub> выше, чем при пиролизе биомассы одного типа отходов [144]. Широко считается, что сочетание реакций риформинга с реакциями пиролиза улучшает выход и качество пиролизного газа [36; 145]. В работе [146] отмечено, что использование катализатора Ni приводит к более высокой скорости реакции риформинга и увеличению выхода и содержания H<sub>2</sub> в пирогазе.

**Жидкая фракция** продуктов пиролиза ТКО преимущественно состоит из углеводородов, ароматических углеводородов и производных бензола [147]. Отмечено, что на процесс образования жидких продуктов в первую очередь влияет температура пиролиза. Автор статьи [148] обнаружил, что большая часть ( $> 96\%$ ) пиролизного масла, образовавшегося при пиролизе отходов из ПНД (температура  $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), была алифатической  $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{12}$  с увеличением выхода  $\text{C}_{13}$  при более высоких температурах. Авторы [149] отметили, что количество метанола в пиролизном масле, которое образовалось в результате деметилирования гемицеллюлозы и лигнина при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , было почти в шесть раз больше, чем при  $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Также выявлено влияние металлических катализаторов на процесс термодеструкции материала, что может увеличить выход пиролизных масел [150].

Состав исходного сырья существенно влияет на показатели сконденсировавшихся продуктов пиролиза. Например, авторы [151] получили жидкую фракцию из пластмасс с выходом до  $84\%$  и теплотой сгорания около  $49\text{ МДж/кг}$ , что превышает показатели дизельного топлива и бензина. В работе авторов [107] показано, что доля полициклических ароматических углеводородов в пиролизном масле снизилась с  $17$  до  $10,8\%$  при добавлении  $25\%$  отходов шин к исходной навески. Некоторые авторы отмечают, что наличие в жидких продуктах  $\text{HCl}$  снижает качество масла за счет снижения выхода ароматических соединений [152] и способствует образованию диоксинов и фуранов [23]. Также в статье упоминается, что основными источниками хлора в отходах являются материалы из ПВХ-пластиков. Одним из методов снижения выхода соляной кислоты при пиролизе компонентов ТКО может служить добавление ксилана, который ингибирует образование  $\text{HCl}$  в жидких продуктах [152].

**Пироостаток** пиролиза ТКО находится в обугленной форме, содержащий в основном углерод, остальное - неорганические материалы (зола), металлы или переходные элементы. Очень высокая температура пиролиза (выше  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) препятствует образованию пироостатка. Пиролиз ТКО

при 800 °С дал 39,2 % полукокса [124]. Для сравнения древесные отходы, подвергшиеся пиролизу при 400 °С, дали на 10-15 % больше пироостатка, чем те, которые пиролизировались при 600 °С [153]. Производство пирококса можно увеличить, добавив внешний источник углерода в процесс пиролиза [14].

Согласно данным [153], пироостаток в основном состоит из углерода с содержанием более 60% или до 95%, по данным [102]. Богатая углеродом матрица с низким содержанием золы будет иметь высокую теплотворную способность, что делает ее пригодной для использования в альтернативных видах топлива. В работе [40] производили пироостаток с теплотой сгорания 20–26 МДж/кг, что составляет 84,5–91,7% энергии в исходных ТКО до пиролиза.

В работах [154 - 163] показано эффективное использование катализаторов при пиролизе органических отходов, которое приводит к изменению выхода и состава продуктов пиролиза.

Как говорилось ранее, присутствие некоторых **катализаторов** позволяет увеличить выход и/или изменить состав продуктов пиролиза. Поэтому было изучено влияние различных катализаторов на процесс пиролиза компонентов ТКО. В статье [164] авторы использовали катализатор Ni-Al-Mg при пиролизе пластиковых отходов для разложения алканов и алкенов (C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub>) до H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. Другие ученые [165] использовали катализатор Ni-CaO-C для смеси полиэтиленовых отходов и сосновых опилок с целью роста выхода газа и увеличения содержания H<sub>2</sub> в пирогазе.

Проводились исследования по совместному пиролизу ТКО с некоторыми солями металлов (K, Na, Ca, Mg, Al, Cu, Ni) и неорганическими добавками (цеолиты, доломит, пироостаток) для изменения выхода и состава продуктов пиролиза.

Авторы в своей работе [166] выявили синергетические эффекты при совместном пиролизе целлюлозы и полиэтилена низкого давления (ПНД), поскольку задействованные щелочные и щелочноземельные металлы способствуют образованию алкенов и уменьшают образование ангидросахара.

Другие ученые [167] провели исследования совместного пиролиза в соотношении 1 к 1 смеси лигноцеллюлозной биомассы и яичной скорлупы. В работе показано, что добавка яичной скорлупы положительно влияет на сжигание полукокса, способствует улавливанию  $\text{CO}_2$  и увеличивает выход  $\text{CO}$ . Кроме того, добавление  $\text{MgO}$  снижает выход, но увеличивает площадь поверхности и объем пор твердого остатка [16; 168], снижает долю кислородсодержащих элементов и увеличивает долю алифатических углеводородов в пиролизном масле. [18]. Также было показано, что добавка  $\text{CaO}$  снижает выход жидких продуктов, но увеличивает содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в пиролизном газе [14; 169]. Оксид кальция использовали для увеличения содержания алифатических углеводородов в жидких продуктах пиролиза [170]. Было обнаружено, что добавление  $\text{MgO}$  увеличивает скорость пиролиза ТКО, в то время как добавление  $\text{CaO}$  снижает её [13]. Одним из интересных исследований является использование катализатора, полученного из отходов, для улучшения качества продуктов пиролиза ТКО [144].

В ряде работ в качестве катализаторов процесса пиролиза органической составляющей ТКО использовали природные и синтетические минералы, например, цеолиты и бентонит.

**Цеолит** имеет микропористую структуру и высокую площадь поверхности по БЭТ. В работе [171] описаны результаты совместного пиролиза порошкообразного цеолита и отходов из полистирола, в экспериментах был использован как природный, так и синтетический цеолит. Проведено сравнение термического и каталитического крекинга. Исследователи отметили, что получаемые жидкие продукты примерно на 99% состоят из ароматических углеводородов. При этом каталитический пиролиз в присутствии цеолита снижает выход жидких продуктов с 80,8 % до 52 %, но их качество увеличивается за счет более всего содержания полезных фракций в составе. Получаемые в результате такого процесса жидкие продукты по химическому составу и свойствам очень похожи на дизельное топливо. Установлено, что теплота сгорания жидкого масла после простого

термического крекинга составляет 41,6 МДж/кг, после каталитического пиролиза с синтетическим цеолитом – 40,6 МДж/кг, а с природным цеолитом в качестве катализатора – 41,7 МДж/кг. Это значение довольно близко к соответствующему показателю обычного дизельного топлива (43,1 МДж/кг). Использование цеолита в качестве катализатора также увеличивает выход газа с 13% до 17,7% и выход пироостатка с 6,2% до 30,1%.

В работе [123] ученые использовали цеолит Y (ZY-1) и цеолит ZSM-5 (ZS-1) в качестве катализаторов для увеличения в 1,5 и 1,8 раза выхода газа от пиролиза смесей пластиков (ПП, ПЭ, ПС и ПЭТ) при 600 °С. При температуре 500 °С катализаторы ZY-1 и ZS-1 снижали выход жидких продуктов на 24% и 37%, соответственно, по сравнению с выходом, полученным обычным пиролизом смешанных пластиков, но при этом увеличивался выход газа в 2,5 и 1,5 раза соответственно.

В [172] исследователи использовали дешевый природный цеолит, чтобы снизить затраты на синтетический материал. Показано, что активированный цеолит устойчив при высоких температурах и имеет кристаллическую структуру. Наличие активированного цеолита во время пиролиза ТКО значительно повысило вторичный пиролиз небольших углеводородных цепей, что привело к увеличению выхода жидкой фракции на 40,79 %. То есть цеолит в процессе пиролиза ТКО имеет высокую производительность в качестве катализатора [171].

Ещё одним минералом, который использовали как катализатор при пиролизе ТКО является **доломит**, который достаточно широко распространён в природе. Авторы [173] использовали кальцинированный доломит в качестве катализатора при высокой температуре для увеличения выхода газа при одновременном снижении выхода пирококка и смолы. В присутствии катализатора при 900 °С выход газа увеличивается с 44,07 % масс. до 78,87 % масс. В то время как выход жидкой фракции снизился с 37,98 % до 5,13 % по массе. Выход пирококка также снижается с 15,86 до 14,9 %. Таким образом, в присутствии доломита выделившийся при пиролизе газ является весьма

полезным и ценным продуктом. Его можно использовать в качестве готового вида топлива [173]. Кальцинированный доломит также используется исследователями [174] для устранения образования смол в получаемом газе. Однако у этого природного катализатора есть ограничение по температуре, так как он активно работает только при температуре выше 500 °С.

Работы вышеперечисленных авторов показали возможность гибкого подбора условий пиролиза ТКО для производства более ценных товарных продуктов и достижения энергетической эффективности процесса. К таким условиям можно отнести: температуру в реакторе, скорость нагрева реакционной массы, наличие катализатора, а также возможность совместного пиролиза ТКО и других материалов (органические отходы, соли металлов, минеральные добавки и др.). Отработанное тепло от продуктов пиролиза может идти на предварительную сушку и нагрев коммунальных отходов перед подачей в печь.

В целом можно отметить, что использование катализатора при пиролизе ТКО не является широко применяемым методом для улучшения характеристик процесса. Ввиду этого необходимы дальнейшие работы по изучению эффективности применения катализаторов, особенно доступных и недорогих материалов, которые позволяют увеличить выход ценных фракций при пиролизе отходов.

### **1.7 Анализ ситуации в сфере обращения с ТКО на примере г.**

#### **Липецка**

Анализ существующей ситуации в сфере обращения с отходами на территории Липецкой области показал, что основным способом переработки твердых коммунальных отходов является захоранивание на полигоне. Данный метод – типичный пример обращения с ТКО в регионах России. В Таблице 1.8 представлена информация о производственной мощности мусороперерабатывающих комплексов Липецкой области (по данным предприятий).

Таблица 1.8 - Производственные мощности мусоросортировочных предприятий Липецкой области (по данным предприятий)

Наименование	Адрес	Мощность, тонн/год
АО «ЭкоПром-Липецк»	г. Липецк, ул. Юношеская, д.50а; г. Липецк, ул. Юношеская,90.	200 000
Данковская сортировка	Липецкая область, г. Данков,	40 000
ООО «Спецавтобаза №1»	г. Липецк, ул. Ковалева, стр. 111г,	30 000
Сортировка Становлянская (ввод в эксплуатацию 2022)	Липецкая область, Елецкий район, с. Становое	75 300
Грязинская сортировка (ввод в эксплуатацию 2022)	Липецкая область, Грязинский район, с. Светлая поляна	80 000
ООО «Чистый Мир» (ввод в эксплуатацию 2021)	Липецкая область, Елецкий район, г. Грязи	100 000
Итого по Липецкой области		525300

В настоящее время в Липецкой области функционируют 15 полигонов захоронения ТКО, 3 мусоросортировочных станции, на которых осуществляется ручной и механический способ сортировки пригодных для вторичной переработки отходов. Региональным оператором по обращению с ТКО в городе Липецк является компания АО «ЭкоПром-Липецк». Процесс сортировки отходов на мусоросортировочной станции этого предприятия включает следующие стадии: отбор крупных негабаритных элементов ТКО; отсев на грохоте фракций менее 60 мм (основная масса пищевых отходов) с последующим слоевым захоронением их на полигоне с пересыпанием грунтом; ручная сортировка на конвейере с отбором стекла, пластика, черного и цветного металлов, бумаги и картона; прессование остатков после сортировки в брикеты (так называемые «хвосты» ТКО) для последующего захоронения их на полигоне. Именно эти брикеты («хвосты» ТКО) рассматривались в данной работе как сырьё для получения альтернативного топлива.

Согласно территориальной схеме города Липецка [175] имеется информация о 142491 объектах, являющихся источниками образования твердых коммунальных отходов. Основные источники ТКО разделены по категориям и показаны на диаграмме (Рисунок 1.9).

\*прочее: администрация; АЗС; аптеки; бани, сауны; библиотеки; больницы; дополнительное образование; дошкольное образование; клубы, кинотеатры; минимаркеты; общее образование; павильоны; парикмахерские; парки; поликлиники; продовольственные магазины; СТП.

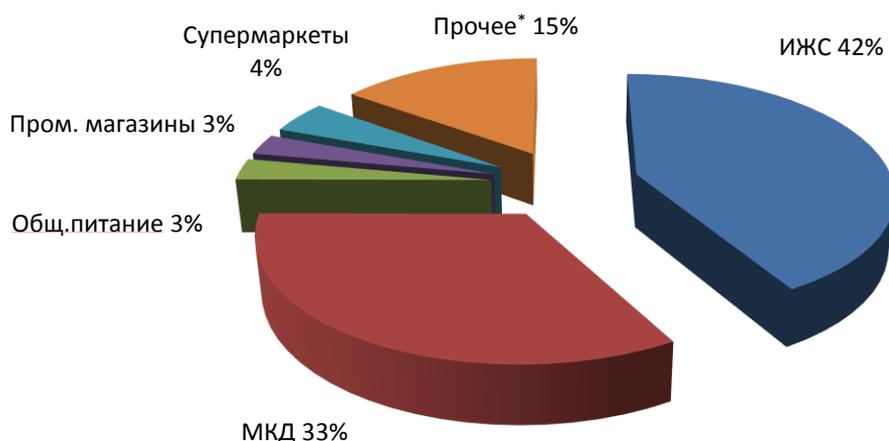
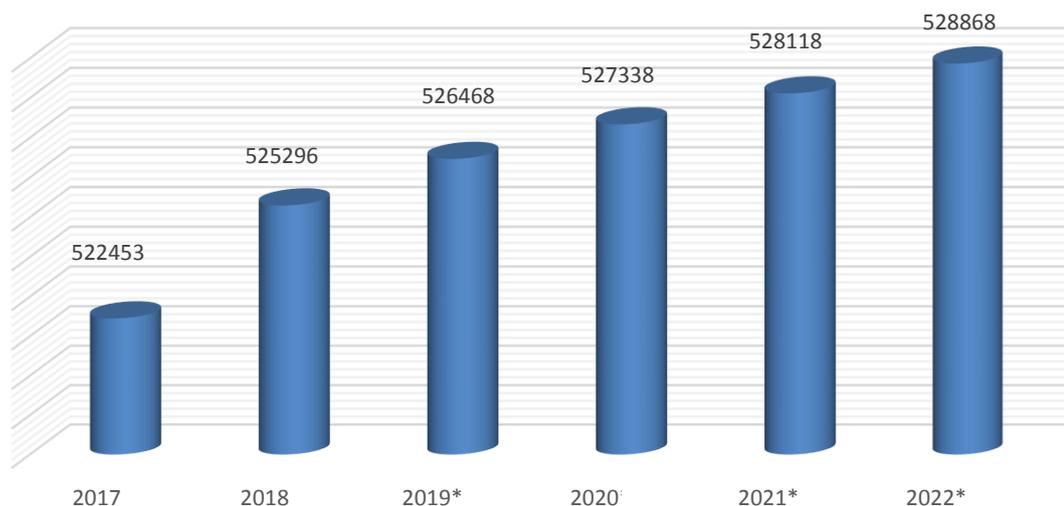


Рисунок 1.9 - Источники ТКО в городе Липецке [175]

Общее количество твердых коммунальных отходов, образующихся на территории Липецка в течение года, составляет примерно 520 тысяч тонн, в том числе крупногабаритные отходы 78 047 тонн (15% от общей массы образующихся ТКО по данным организаций, транспортирующих ТКО). С целью оценки потенциала использования компонентов ТКО для производства альтернативного топлива необходимо иметь прогноз по нормам накопления ТКО. Прогноз количества образования твердых коммунальных отходов по годам реализации территориальной схемы [175] рассчитан на основании статистического бюллетеня «Предположительная численность населения Липецкой области до 2022 года» [176].

Прогноз количества образования отходов приведен на диаграмме (Рисунок 1.10).



\* прогнозные значения по Справочнику ТКО [177].

Рисунок 1.10 - Нормы накопления ТКО по городу Липецк, тонн

Анализ данных по фактическому количеству (Таблица 1.9) ТКО жилого сектора показал смешанную динамику образования ТКО в г. Липецке, так, в период 2012-2015 гг. наблюдалось некоторое сокращение объемов ТКО, что связано с эмиграцией городского населения и спадом покупательской способности населения в этот период.

Таблица 1.9 - Укрупненный материальный баланс потоков ТКО на мусоросортировочной станции г. Липецк (по данным из отчетности компании)

Год	Принято на станции, тонн ТКО	Вывезено на полигон, тонн ТКО (+Отсев)	Отсортировано втор. сырья	
			тонн	%
2010	120498	102830	17668	14,7
2011	124933	114793	10140	8,1
2012	131641	125339	6302	4,8
2013	131193	126989	4204	3,2
2014	128889	125800	3089	2,4
2015	126227	126227	8374	6,6
2016	126913	126913	6502	5,1
2017	127291	127291	7285	5,7
2018	140270	137890	3380	2,4

За последние 8 лет отбор вторичного сырья на мусоросортировочной станции не превышает 8,1 %, то есть большая часть отходов (более 90%), включая горючие фракции захоранивается на полигоне. Пищевые отходы после грохота уходят в «отсев», который также отправляют на полигон.

В целом за последние 20 лет статистика по объёмам накопления твердых коммунальных отходов показывает более высокие значения ежегодного прироста, чем в зависимости академии коммунального хозяйства им. Памфилова и в принятых нормах накопления ТКО [177]. На Рисунке 1.11 представлены фактические значения по количеству образовавшихся ТКО в г. Липецке за период 2010 – 2018 гг. (по данным из отчётности регионального оператора) (линия 1) и прогнозные данные по накоплению ТКО (рассчитаны на основании статистического бюллетеня «Предположительная численность населения Липецкой области до 2035 года», при этом учитывалось, что нормы накопления ТКО по массе возрастают в пределах 0,3 – 0,5 % в год – «Справочник ТКО») (линия 2).

Сравнение данных показывает превышение фактических значений над прогнозными оценками, что затрудняет планирование производительности мусоросортировочных заводов, оценку транспортной нагрузки мусоровозов и оптимальное распределение потоков ТКО. Прогнозные объёмы накопления ТКО за расчетный период оказались не точными, поэтому на основе регрессионного анализа получена линейная функция, более точно описывающая рост ТКО, которая имеет вид:

$$N_{пр} = N_{исх} (1 + 0,00963 * t), \quad (3)$$

где  $N_{исх}$  – количество отходов на начальный момент времени, тонн;  $t$  – период прогнозирования, лет.

Также на Рисунке 1.11 представлено сравнительное положение графиков показательной зависимости (1) (линия 3) и фактических значений

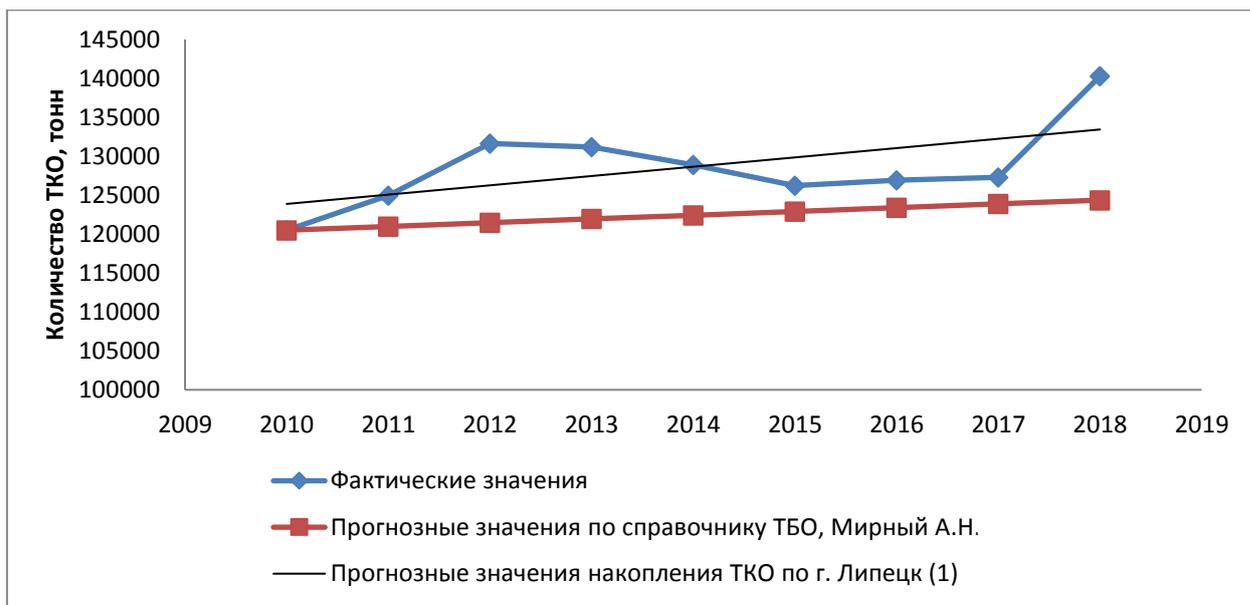


Рисунок 1.11 - Фактические (по данным регионального оператора) и прогнозные значения количества накопления ТКО в г. Липецк за 2010-2018 гг.

количества, образовавшихся ТКО. Стоит отметить, что необходимо проводить уточнение коэффициентов данной показательной функции.

### Основные выводы по литературному обзору

1. Анализ нормативно-законодательной базы в области обращения с ТКО в РФ выявил следующие основные тенденции развития этой отрасли: минимизация объёма образующихся ТКО, вовлечение пригодных для вторичной переработки отходов в хозяйственный оборот, материально-энергетическая утилизация горючих фракций ТКО как техногенного сырья, изыскание экологически безопасных и экономически выгодных способов переработки отходов, сокращение полигонного захоронения за счёт промышленной переработки.
2. Морфологический состав твердых коммунальных отходов во многом зависит от социально-географического статуса региона. Однако, можно выявить общие закономерности: высокая влажность ТКО (до 50%), отходы жилого сектора содержат порядка 30-45% пищевых отходов, 15-35% бумаги, 7-20% пластиковых отходов, а также черные и цветные металлы, стекло, камни и другие инертные материалы. Содержание горючих компонентов не ниже 40% от общей массы ТКО.
3. При использовании ТКО как энергетического ресурса необходима предварительная подготовка, которая, как правило, включает следующие стадии: грохочение для удаления мелкой фракции, содержащей преимущественно пищевые отходы; сортировка с целью удаления балластных и экологически вредных компонентов; измельчение и сушка для, соответственно, усреднения состава и удаление лишней влаги. Такая подготовка позволяет увеличить теплоту сгорания топлива из ТКО и удалить экологически вредные вещества.
4. В мировой практике в области обращения с ТКО наблюдается резкое сокращение полигонного захоронения в пользу вторичной переработки и энергетической утилизации ТКО. К последнему виду переработки ТКО можно отнести биологическую переработку с получением метана, сжигание в печах с получением тепловой и электрической энергии, газификация с получением газа богатого СО и Н<sub>2</sub>, а также пиролиз

- (термодеструкция материала без доступа кислорода) с получением ценных продуктов реакции (горючего газа, жидких углеводородов и пирококса).
5. При сжигании в промышленных печах подготовленного топлива из ТКО важно соблюдать меры по обеспечению экологической безопасности процесса. К основным мерам можно отнести: предварительная сортировка с целью удаления опасных прекурсоров, нахождение продуктов горения в высокотемпературной зоне (более 1200 °С) не менее 4-7 сек., вдувание активного угля в струю дымовых газов и другие. Также наличие в зоне горения СаО будет способствовать очистки дымовых газов от загрязнителей.
  6. Цементные печи являются одними из наиболее подходящих агрегатов для сжигания топлива из отходов. Развитый турбулентный режим и высокая температура в зоне горения, наличие активной извести способствуют снижению рисков образования ПХДД и ПХДФ.
  7. Необходим поиск недорогих и эффективных катализаторов процесса пиролиза ТКО, которые позволяют увеличить выход ценных фракций. Отмечено, что некоторые природные и синтетические минералы (доломиты и цеолиты) имеют высокую эффективность при пиролизе органических фракций коммунальных отходов.
  8. Анализ существующей ситуации в сфере обращения с ТКО в Липецкой области показал, что большая часть отходов (более 90%) отвозится на полигон. Всего в области функционирует 15 полигонов захоронения ТКО, 4 мусоросортировочных станции, на которых осуществляется ручной и механический способ сортировки пригодных для вторичной переработки отходов. Региональным оператором по обращению с ТКО в городе Липецк является компания АО «ЭкоПром-Липецк». Отбор вторичного сырья на мусоросортировочной станции регионального оператора не превышает 8,1 %.

По результатам проведенного анализа информационных источников были поставлены следующие задачи:

- 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;
- обосновать меры экологической безопасности применения твёрдого топлива на основе ТКО в качестве альтернативного энергоносителя для обогрева печей обжига цементного клинкера;
- исследовать состав газов пиролиза полимеров, а также пиролиза RDF, экспериментально определить материальный баланс процесса пиролиза RDF и предложить основные проектные решения для технологической установки;
- экспериментально подтвердить эффективность использования доступного катализатора для повышения теплоты сгорания пиролизного газа, определить рекомендуемую дозировку катализатора при подготовке RDF;
- разработать компьютерную модель процесса пиролиза RDF для оптимизации технологического режима;
- выполнить обоснование применения предложенной технологии переработки ТКО.

## **2. Исследование морфологического состава остаточной части ТКО мусоросортировочной станции г. Липецка**

### **2.1 Производственная деятельность станции по сортировке и брикетированию ТКО в г. Липецк**

Строительство мусоросортировочных станций в России является компромиссным решением в области утилизации коммунальных отходов. Многие российские регионы все чаще оставляют свой выбор именно на подобных предприятиях, на которых происходит отбор пригодных для вторичного использования материалов (таких как бумага, картон, пластик, черные и цветные металлы и др.), а остаточная часть ТКО прессуется и в виде брикетов отправляется на захоронение. Таким образом, в результате прессования добиваются снижения объема и уменьшения влажности захораниваемых отходов, что увеличивает срок эксплуатации используемых полигонов и благоприятно влияет на санитарную обстановку за счет уменьшения процессов гниения. Капитальные затраты в этом случае относительно не велики по сравнению с термическими видами переработки, а экономическая выгода за счет продажи вторсырья привлекает частных инвесторов. Вовлечение пригодных для вторичной переработки фракций коммунальных отходов в свою очередь позволяет более эффективно решать задачи по охране окружающей среды и ресурсосбережению. Поэтому подобные комплексы по сортировке и брикетированию ТКО получают широкое распространение в России, так по данным на 2018 год, которые были опубликованы в докладе научного совета РАН по проблемам экологии «Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания ТБО жилищного фонда в городах России» [178] в стране насчитывается 243 комплекса по переработке и 53 комплекса по сортировке твердых бытовых отходов и их количество растет с каждым годом. Как правило на подобных станциях используется грохочение для отделения мелкой фракции ТКО и магнитный сепаратор для извлечения черных металлов с последующей

ручной сортировкой для отбора вторичных материалов. Таким способом получается выбрать не более 8-9 % вторсырья, а остальное отправляется на полигон.

Например, в Липецкой области с населением 520 тыс. человек каждый год выбрасывается порядка 140 тыс. тонн коммунальных отходов, 130 тыс. из которых отправляется на запущенную в 2005 году станцию по приёму, сортировке и брикетированию ТКО компании АО «ЭкоПром - Липецк». Процесс сортировки на предприятии (Рисунки 2.1, 2.2) включает следующие операции:

1) отбор крупных негабаритных элементов ТКО, например, мебель, бытовая техника, автомобильные покрышки (в том числе, на этом этапе отбирается строительный мусор, который является основным источником поливинилхлорида);



Рисунок 2.1 - Процесс сортировки отходов на мусоросортировочной станции г. Липецка

2) отсев на грохоте мелких фракций по классу 60 (80) мм (основная масса пищевых отходов) с последующим слоевым захоронением их на полигоне с пересыпанием грунтом;

3) ручная сортировка на конвейере с отбором стекла, пластика, макулатуры, а также отбор на магнитном сепараторе черного и цветного металлов;

4) прессование остатков после сортировки в брикеты, обвязанные металлической проволокой, так называемые «хвосты» ТКО (рисунок 2.2), для последующего захоронения их на полигоне.



Рисунок 2.2 - Брикеты («хвосты») после сортировки на мусоросортировочной станции г. Липецка

На станции регионального оператора г. Липецка при сортировке удаляются стекло, металлы, маслопродукты, часть поливинилхлоридного пластика, также после грохота отсеивается мелкие камни, стекло, пищевые отходы, что увеличивает долю горючих компонентов в брикетированном остатке ТКО. Кроме того, эти результаты свидетельствуют о том, что большая часть отходов (свыше 90% от общего количества перерабатываемого ТКО) подлежит долговременному захоронению в брикетированном виде, то есть некалфицированной утилизации. Готовые для отправки на полигон брикеты («хвосты» ТКО) рассматривались в работе как сырье для получения альтернативного топлива.

## **2.2 Исследование состава остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции и анализ их энергетического ресурса**

На первом этапе работы для оценки энергетического потенциала брикетированных «хвостов» ТКО, которые отличаются от исходных, проведены исследования их морфологического состава на площадке комплекса по переработке твердых бытовых отходов АО "ЭкоПром - Липецк". Для проведения анализа были отобраны 3 брикета, готовых к отправке на полигон средним весом 1,2 тонны. С целью усреднения полученных данных брикеты отбирались при разных погодных условиях с интервалом 5-7 дней. Полученные результаты представлены в Таблице 2.1.

В качестве пояснений необходимо отметить следующее:

- прочие или несортируемые отходы представляют собой смесь пищевых отходов, пластика, увлажненной бумаги и незначительного количества боя стекла, которую невозможно рассортировать из-за размеров и состояния ингредиентов. Дополнительный анализ показывает, что указанные три основных компонента содержатся примерно в равных количествах;

- текстиль состоит из синтетических тканей с незначительным количеством хлопка и шерсти;

- упаковочный пластик представляет собой в основном полипропилен с металлизированным или пигментным покрытием;

- полистирол представлен во вспененном состоянии в виде лотков для пищевых продуктов и стаканчиком, масса его не превысила килограмма, на брикет;

- поливинилхлорид не обнаружен ни в одном из образцов, но, тем не менее, нельзя исключать его присутствие в виде мелких обрезков материалов.

Таблица 2.1 - Морфологический состав «хвостов» ТКО г. Липецка

№ брикета		Общая масса брикета	Макулатура			Отходы из древесины	Текстиль	Черные и цветные металлы	Изделия из полимеров						Прочие (несортируемые отходы)
			общее количество	в том числе					общее количество	в том числе					
				картон	остальные виды бумаги					полиэтилен	полипропилен	упаковочный пластик (с покрытием)	полистирол	поливинилхлор и др.	
1	кг	1173	222	20	202	23	75	15	206	49	59	98	-	-	632
	%	100	18,93	-	-	1,96	6,39	1,28	17,56	4,18	5,03	8,35	-	-	53,88
2	кг	1155	211	незначительное количество	211	18	108	19	226	116	46	64	-	-	573
	%	100	18,27	-	-	1,56	9,35	1,65	19,57	10,04	3,98	5,54	-	-	49,61
3	кг	1212	227	12	215	17	96	15	238	107	44	87	-	-	619
	%	100	18,73	-	-	1,40	7,92	1,24	19,64	8,83	3,63	7,18	-	-	51,07
Среднее значение	%	100	18,64	-	-	1,64	7,89	1,39	18,92	7,68	4,21	7,02	-	-	51,52

После анализа усредненные образцы каждой фракции были отобраны для дальнейших лабораторных исследований. Из выделенных фракций брикетированных «хвостов» ТКО энергетическим потенциалом обладают: бумага, полимерные материалы, отходы из древесины, текстиль, а также часть несортируемых (прочих) отходов. Для определения количества горючих фракций по отношению к массе сухих ТКО определялась влажность и зольность образцов по методикам ГОСТ 54232-2010 и 33511-2015 для твердого топлива из отходов [179; 180]. Данные представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Оценка массы энергетически ценных компонентов ТКО

Вид ТКО	Состав ТКО, средний для трех определений, %	Влажность рабочей массы ТКО, % [ГОСТ Р 54232-2010]	Зольность рабочей массы ТКО, % [ГОСТ 33511-2015]	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±3,1	32,86±5,69	9,22±1,56	12,52	22,21	10,80	22,90
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±4,4	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	0,00
Среднее значение, %	100	43,48	9,2	56,36	100,00	47,16	100,00
Содержание энергетически ценных видов ТКО, %	90,63	-	-	51,73	62,43	47,16	100,00

Таким образом, при общей влажности ТКО 43,5% и зольности 9,2% общая масса сухого горючего остатка составила 47%, что сравнимо по результатам технического анализа с твердыми горючими ископаемыми торфяной стадии метаморфизма [181].

Поскольку требуется оценить энергетическую ценность горючей массы ТКО, необходимо рассмотреть химический состав компонентов. Согласно проведенной сортировке остаточной части твердых коммунальных отходов основными горючими энергоресурсами являются пластмассы, а также текстиль, дерево и бумага, которые можно рассматривать как производные целлюлозы. В Таблицах 2.3, 2.4 представлены некоторые свойства указанных синтетических и природных полимеров [182].

Таблица 2.3 - Химический состав и теплота сгорания компонентов ТКО [182-184]

Вид ТКО	Содержание элементов, % масс						Высшая теплота сгорания, МДж/кг
	C	H	O	N	S	Cl	
Пластмассы							
Полиэтилен	85,7	14,2	0,05	0,05	следы	не обнар.	46,6
Полипропилен	86,1	13,7	0,9	не обнар.	не обнар.	не обнар.	46,4
Целлюлозосодержащие компоненты							
Бумага	52,1	5,9	41,86	0,11	0,03	не обнар	19,3
Текстиль	45,3	6,17	45,5	0,18	0,08	не обнар	17,9
Отходы из древесины	47,4	6,3	46,2	0,07	не обнар.	не обнар.	19,3

Структурный анализ (Таблица 2.3) не дает полного представления о химическом составе горючих компонентов ТКО, так как последний в значительной степени будет зависеть от их вида, поэтому для оценки энергетической ценности использованы данные, приведенные в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Физические свойства полимеров [182]

Вид компонента ТКО	Химическая формула	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Высшая теплота сгорания, МДж/кг
			воспла-менения	самовосп-ла-менения	начала деструкции	
Полиэтилен	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	910-970	306	417	270	44-47
Полипропилен	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	905-920	325	350	330	44-46
Целлюлоза	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	1510-1520	275	420	350	16,4

На основании данных о химическом составе компонентов, теплоте сгорания, морфологическом составе топлива, его влажности и зольности брутто-формула горючей части ТКО может быть представлена в виде:



Энергетическая ценность горючей составляющей, рассчитанная по принципу аддитивности, составила 31,06 МДж/кг; на рабочее состояние ТКО 15,81 МДж/кг; на сухое - 28,63 МДж/кг.

Таким образом, энергетическая ценность «хвостов» ТКО находится на уровне таких твердых горючих ископаемых, как торф (22 МДж/кг на сухое беззольное состояние), сланцы (33 МДж/кг), бурый уголь (27 МДж/кг) [181]. Однако следует отметить высокую влажность отходов (около 44 %), что снижает энергетический потенциал и требует материальных затрат на дополнительную переработку продуктов, полученных при использовании ТКО.

Проведенный морфологический анализ остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции г. Липецка также показал высокое содержание горючих фракций (до 60%), что обуславливает высокое значение теплоты сгорания. Поэтому предлагается рассмотреть два направления его переработки с целью получения альтернативного топлива:

- 1- получение топливных брикетов, обеспечивая связывание компонентов высоким содержанием полимерной составляющей (около 30 % масс.);
- 2- пиролиз топлива из ТКО для получения горючих газов.

В качестве потенциальных потребителей альтернативного топлива рассматривались цементные и доменные печи Липецкой области компаний ОАО «Липецкцемент» и ПАО «НЛМК».

Для реализации данных технологических направлений необходимо изучить термическое поведение компонентов ТКО и оценить возможность предотвращения повышения уровня загрязнения газов.

### 2.3 Формование топливных брикетов из «хвостов» сортировки ТКО

Как показал морфологический анализ, «хвосты» сортировки твердых коммунальных отходов имеют высокое содержание горючих фракций, таких как материалы из пластика, бумага, дерево, ветошь. Также в состав «хвостов» ТКО входят негорючие компоненты (стекло, камни, остатки металлических изделий и др.), а в купе с высокой влажностью (43,5%), неоднородностью состава, а также наличием потенциальных загрязнителей влечет за собой серьезные трудности использования ТКО в неподготовленном виде в качестве дополнительного источника энергии. Как отмечалось в литературном обзоре [185, 186] стадии подготовки RDF включают в себя сортировку от негорючих фракций, сушку, измельчение сырья с последующим брикетированием. В таком виде отходы становятся товарным продуктом, имеющим контролируемый и однородный состав.

Ранее проведенные исследования показали, что ожидаемая теплота сгорания твердого топлива составляет 28,6 МДж/кг. Кроме того, за счет высокого содержания полимерной составляющей возможно получение брикетированного топлива, которое предполагается использовать для сжигания или для пиролиза с получением топливного газа. Предварительная подготовка топлива – брикетирование с получением брикетов, капсулированных полимерами - имеет ряд преимуществ, приведенных ниже:

1. На мусоросортировочных станциях созданы и соблюдаются условия для приема и переработки ТКО. Затраты на создание производственных мощностей мусоросортировочных станций не связаны с затратами на техническое перевооружение и реконструкцию потребителей данного топлива. Затраты на дооснащение мусоросортировочных станций оборудованием для производства топливных брикетов по предлагаемой технологии могут быть сопоставимы с затратами на содержание полигонов захоронения ТКО.

2. Повышается экологическая безопасность ТКО за счет удаления влаги и термической дезинфекции, снижается экологическая нагрузка на предприятие, использующее топливо такого вида.

3. Снижение влажности повышает теплоту сгорания топлива, упрощает сжигание топлива.

4. Значительно снижается риск самовозгорания топлива, уменьшается его влагоемкость, что упрощает складирование и хранение.

Вышеперечисленные факторы обусловили разработку методики производства топлива на основе ТКО, включающую подготовку «хвостов» ТКО и получение топливных брикетов. В настоящем этапе поставлена задача определения оптимальных условий получения топливных брикетов. Для исследований использовали модельное ТКО, состав, которого приведен в Таблице 2.5. Содержание полимерной составляющей не менее 19% на сухое состояние.

Таблица 2.5 - Модельный состав ТКО для лабораторных исследований

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
Отходы из древесины	2
Прочие*	50
Итого:	100

\*Прочие - сложносортируемая смесь пищевых отходов, пластика, макулатуры, уличного мусора, мелкого мусора и др., отобранная при проведении морфологического состава ТКО на мусоросортировочной станции.

Методика лабораторных исследований включала:

- 1) предварительное измельчение ТКО до крупности не более 2 мм;
- 2) сушку при температуре 140 °С до постоянной массы;
- 3) прессование навески ТКО массой 50 г. под избыточным давлением 3 кгс/см<sup>2</sup> с последующим нагревом и выдерживанием при постоянной

температуре для обеспечения плавления полимеров, пропитывания ими текстиля, бумаги и прочих пористых ингредиентов, и формирования целостного брикета;

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

Выбор оптимальных условий прессования заключался в определении температуры нагрева и продолжительности процесса. Для выяснения этих параметров был поставлен полный факторный эксперимент по матрице композиционного рототабельного равномерного планирования второго порядка, где в качестве независимых переменных использовали температуру и продолжительность выдерживания при заданной температуре.

Интервал варьирования температур выбрали исходя из температур плавления различных полимеров и начала их деструкции. Так, полиэтилен начинает размягчаться при 105-135 °С, полипропилен – 176 °С, полистиролы – 230 °С. При этом деструкция полимеров в отсутствие воздуха начинается при 270 °С, в воздушной атмосфере полиэтилен окисляется уже при 120 °С. Так как количество полистирола в «хвостах ТКО» существенно ниже, чем полиэтилена и полипропилена, то исследования проводили в интервале температур 170 – 230 °С.

Для определения интервала изменений продолжительности термостатирования были проведены предварительные эксперименты, согласно результатам которых значения указанной продолжительности варьировали от 16 до 44 мин. Уровни варьирования представлены в Таблице 2.6. Таким образом, кодированные значения составили:

продолжительность:

$$x_1 = \frac{\tau - 30}{10};$$

температура:

$$x_2 = \frac{t - 200}{20}.$$

Таблица 2.6 - Уровни варьирования переменных матрицы композиционного рототабельного униформ-планирования  $2^2$

Уровни варьирования	Независимые переменные	
	Продолжительность, мин ( $X_1$ )	Температура, °C ( $X_2$ )
Основной уровень (0)	30	200
Интервал варьирования ( $\Delta x$ )	10	20
Верхний уровень (+1)	40	220
Нижний уровень (-1)	20	180
Звездные точки: $+\alpha(+1,414)$	44	228
$-\alpha(-1,414)$	16	172

В качестве критериев были выбраны следующие характеристики качества брикетов:

1. Теплота нагрева воды, кДж/г топлива: 250 мл воды в термостойком стакане термостатировали в воздушном термостате до 30 °C, затем нагревали над сжигаемой навеской ТКО, измеряли температуры до и после нагрева и объем воды.

Расчет теплоты проводили по формуле:

$Q = 4,19 \cdot 0,250 (t_{\text{кон}} - 30) + 2258,4 \cdot (250 - m_{\text{кон}})$ , где  $t_{\text{кон}}$  – температура воды после нагрева, °C;  $m_{\text{кон}}$  – масса воды после окончания нагрева

2. Плотность брикета, г/см<sup>3</sup>. Навеску, отобранную из брикета, взвешивали ( $m$ ) и помещали в волюмометр, где измеряли объём вытесненной воды  $V$ . Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

3. Влагоемкость, г воды/г сухого ТКО. Навеску массой  $m$  помещали в воду на одну минуту, затем доставали, давали воде стечь на решетке, взвешивали влажный кусок. Влагоемкость рассчитывали по увеличению массы навески после удерживания в воде.

4. Адсорбированная влага при 100% влажности воздуха, % от сухого ТКО. Навеску взвешивали, помещали в эксикатор и выдерживали над водой в течение суток при температуре 20 °C, после чего взвешивали.

Оптимальными условиями получения брикета считали режимы, которые обеспечивали максимальную теплоту нагрева и плотность, минимальную влагоемкость и адсорбированную влагу.

Матрица планирования эксперимента представлена в Таблице 2.7. Масса ТКО до прессования – 50 г, потеря массы после прессования составляла 2-5 % за счет потери остаточной влаги, выхода летучих веществ при деструкции полимерных материалов.

Таблица 2.7 - Матрица планирования

№ опыта	Независимые переменные (факторы)			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Продолжительность, мин (X <sub>1</sub> )	Температура, °С (X <sub>2</sub> )
1	1	1	20	180
2	1	1	40	180
3	1	1	20	220
4	1	1	40	220
5	0	+1,414	30	228
6	0	-1,414	30	172
7	+1,414	0	44	200
8	-1,414	0	16	200
9	0	0	30	200
10	0	0	30	200
11	0	0	30	200
12	0	0	30	200
13	0	0	30	200

На Рисунке 2.3 показан вид пресса, оснащённый термопарой, и печь для термостатирования. Нагрев до температуры эксперимента осуществлялся во второй муфельной печи, разогретой до более высокой температуры. По показаниям термопары, установленной в массе брикета, по достижении значения температуры, предусмотренного планом, пресс перемещали в первую муфельную печь, температурный режим которой контролировался

автоматически. Колебания температуры по показаниям термопары не превышали 4-5 °С. После окончания заданного периода термостатирования пресс принудительно охлаждали в ёмкости с водой и изымали образец.



Рисунок 2.3 - Получение брикетов ТКО за счет расплавления полимерной составляющей. А- устройство для прессования измельченного ТКО; б- муфельная печь; в- брикет ТКО в разрезе

Математическая обработка результатов позволила получить регрессионные зависимости оценочных параметров (Таблица 2.8) от условий получения брикетов. Проверка адекватности при доверительной вероятности  $p=0,95$  и числе степеней свободы  $f=3$  по критерию Фишера показала, что все полученные модели адекватны. Коэффициенты уравнений и расчетные значения критерия Фишера представлены в Таблице 2.9.

Необходимым условием оптимума для такой задачи является существование стационарной точки, то есть точки, в которой частные производные функции по каждой переменной равны нулю. Поэтому

полученные уравнения исследовали на наличие экстремума, определив стационарные точки, производные второго порядка, и определитель матрицы. Отрицательные значения определителя показали отсутствие экстремума.

Таблица 2.8 - Экспериментальные значения критериев оценки качества брикета

№ опыта	Факторы		Теплота нагрева воды, кДж/г	Плотность брикета, г/см <sup>3</sup>	Влагоемкость, Г <sub>воды</sub> / Г <sub>сухого ТКО</sub>	Адсорбированная влага при 100% влажности воздуха, % от сухого ТКО
	τ, мин	t, °С				
1	20	180	12,02	0,855	0,42	6,74
2	40	180	10,94	0,839	0,59	7,05
3	20	220	14,68	0,678	0,62	8,49
4	40	220	15,29	0,842	0,21	10,06
5	30	228	15,49	0,694	0,33	9,69
6	30	172	12,64	0,728	0,65	8,85
7	44	200	13,95	0,847	0,42	7,69
8	16	200	11,80	0,633	0,64	9,80
9	30	200	14,40	0,832	0,47	8,37
10	30	200	13,05	0,743	0,26	9,10
11	30	200	14,50	0,751	0,40	6,99
12	30	200	13,87	0,659	0,47	9,03
13	30	200	14,17	0,790	0,32	5,90

Уравнение второго порядка исследовали на экстремум (максимум для теплоты и плотности, минимум для влагоемкости и адсорбированной влаги). Рекомендуемые условия выбирали, балансируя критерии оптимальности одни против других до приемлемых значений.

Для определения оптимальных режимов построены поверхности отклика в пределах изменения факторов, для чего использовали программу Statistica 6.0. Вид поверхностей представлен на Рисунках 2.4 и 2.5.

Таблица 2.9 - Регрессионные зависимости критериев оценки качества брикета от условий получения

Параметр	Коэффициенты уравнения $Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_{12} + b_{22} \cdot X_{22}$ , где $X_1 = (\tau - 30) / 10$ ; $X_2 = (t - 220) / 20$						Критерий Фишера расчетный ( $F_{табл.} = 6,6$ )
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{12}$	$b_{11}$	$b_{22}$	
Теплота нагрева воды, кДж/г	13,998	0,323	1,384	0,427	-0,576	0,0235	2,79
Плотность брикета, г/см <sup>3</sup>	0,755	0,056	-0,0279	0,045	0,0152	0,000382	1,4
Влагоемкость, $\Gamma_{воды} / \Gamma_{сухого\ ТКО}$	0,383	-0,0707	-0,0804	-0,146	0,0637	0,0433	0,57
Адсорбированная влага при 100% влажности воздуха, % от сухого ТКО	7,868	-0,138	0,745	0,317	0,238	0,508	1,076

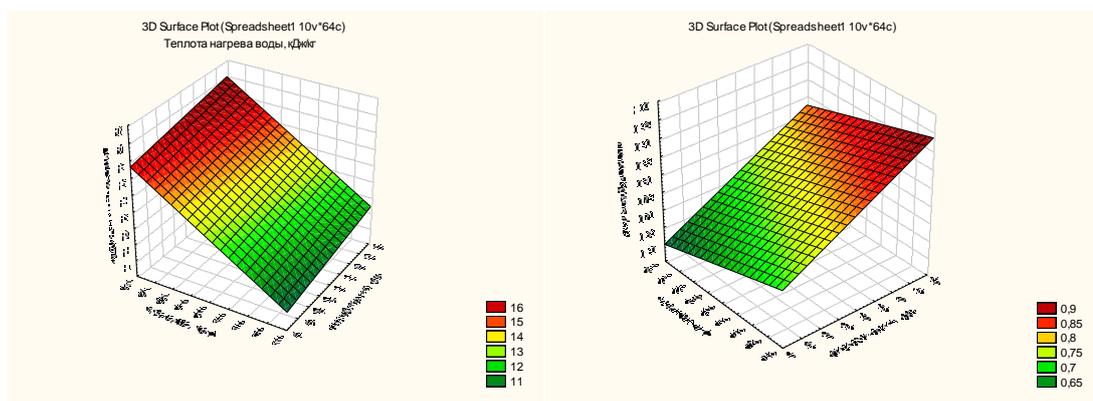


Рисунок 2.4 - Поверхности отклика теплоты нагрева воды (левый рисунок) и плотности брикета (правый рисунок)

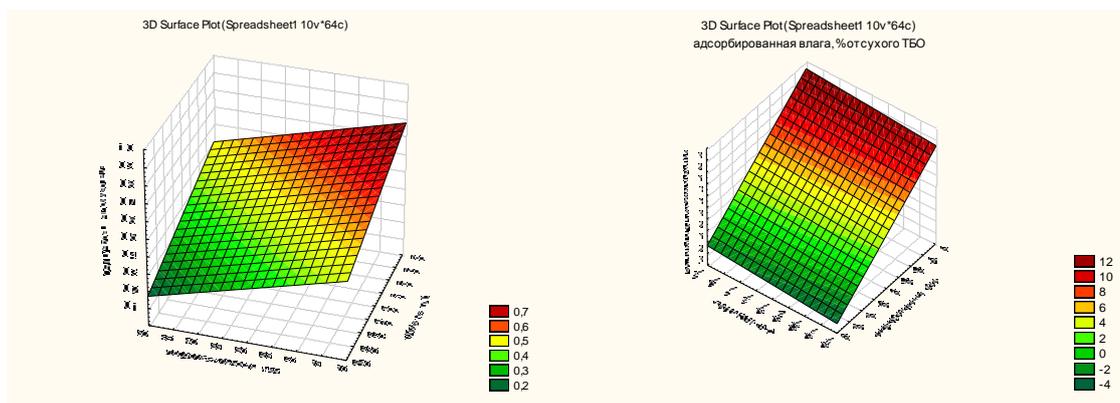


Рисунок 2.5 - Поверхности отклика влагоемкости брикета (левый рисунок) и адсорбируемой влаги из воздуха при 100%-й влажности (правый рисунок)

Проанализировав поверхности отклика, установили, что удовлетворительные значения всех качественных характеристик брикета можно получить, обеспечив температуру 228 °С, продолжительность выдерживания при данной температуре – 40 минут. Эти условия позволяют получить максимальное значение теплоты - 16,5 кДж/г, плотности брикета - 8,5 г/см<sup>3</sup>, влагоёмкость составит 0,13 г/г, а адсорбция паров воды - свыше 10 %. Для того, чтобы уменьшить значение адсорбционной ёмкости необходимо снизить температуру обработки до 180 °С, при этом адсорбция паров воды снизится только на 3%, а теплота нагрева воды – на 2 кДж/г. Поэтому в качестве оптимальных выбраны режимы: температура – 220-230 °С, продолжительность – 40 минут.

Продолжительность термостатирования навески при температуре процесса, возможно сократить, увеличив давление прессования, что, естественно, не может повлиять на время размягчения и фазового перехода, но существенно уменьшит продолжительность пропитки и улучшит теплопроводность брикетируемой смеси. Но высокая плотность брикета приведет к увеличению времени полного сгорания в условиях промышленной печи.

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

представленные на Рисунке 2.6. Процесс изготовления топливных брикетов включает следующие стадии: предварительное измельчение «хвостов» ТКО; сушка до остаточной влажности 5%; дополнительное сепарирование в барабанном грохоте и магнитном сепараторе с целью удаления, соответственно, стекла и остатков металла; последующее измельчение до крупности 10 мм; добавление катализатора (необязательная стадия); нагрев и прессование брикетов в экструдере или пеллетайзере.

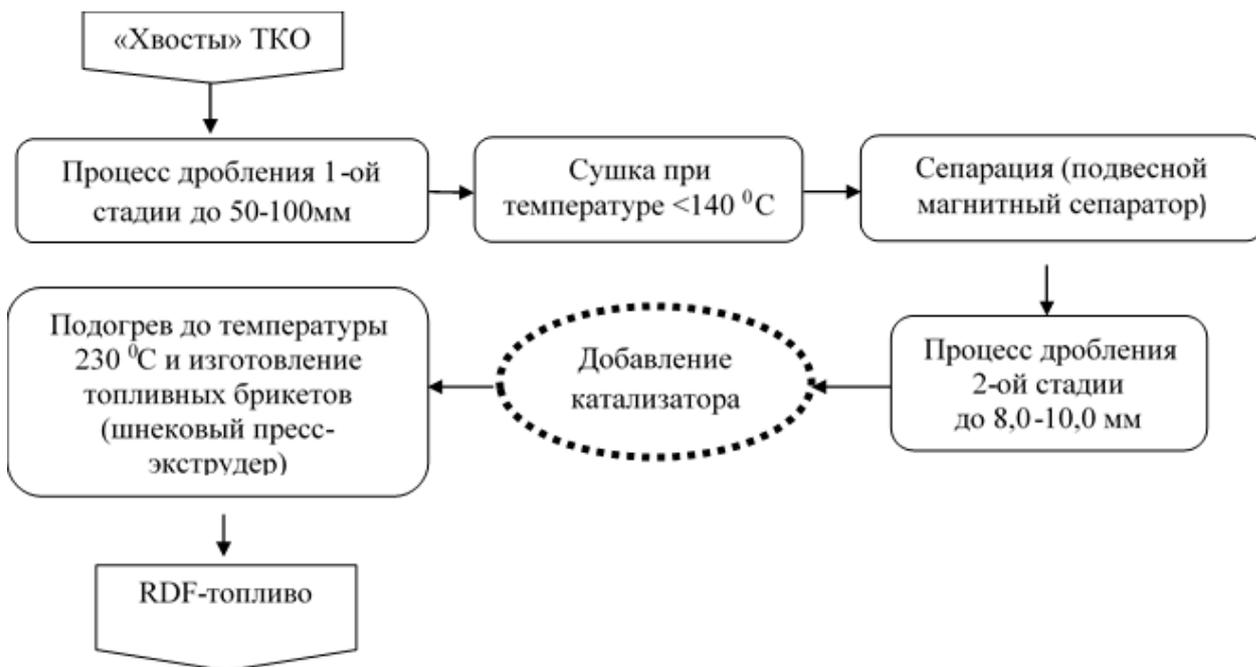


Рисунок 2.6 – Схема производства RDF из остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции

Данное брикетированное топливо может использоваться для дальнейшего пиролиза или как топливо для промышленных печей, что предотвратит необходимость складирования необработанных ТКО вблизи предприятий, не усложнит антропогенную нагрузку на район расположения предприятий и позволит избежать опасности самовозгорания. При этом сама установка пиролиза не привязана к мусороперерабатывающему предприятию, и может эксплуатироваться потенциальным потребителем продукта. Преимущества предлагаемого способа заключается в получении пеллет из ТКО методом термопластичной экструзии. При этом способе полимерная составляющая ТКО не только связывает пеллету, брикет, но и

капсулирует органические составляющие ТКО, предотвращая возможности гниения и самовозгорания их.

При выбранных условиях получен брикет ТКО, для которого определена теплота сгорания в калориметрической бомбе (табл. 2.10). Испытания проводились в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в Санкт-Петербурге (протокол измерений представлен в Приложении 1).

Таблица 2.10 - Теплота сгорания брикета, полученного в лабораторных условиях из модельного состава ТКО

Определяемая физическая величина	Значение физической величины	
	кДж/кг	ккал/кг
Удельная энергия сгорания в калориметрической бомбе	36276,42	8664,47
	29278,8	6993,12
	28258,83	6749,51
	29021,19	6931,59
Среднее арифметическое значение удельной энергии сгорания в калориметрической бомбе	30709	7335

Согласно полученным результатам по четырем определениям, теплота сгорания топлива изменялась в интервале от 28,26 до 36,28 МДж/кг, среднее – 30,7 МДж/кг. Полученное значение соответствует прогнозируемому 28,6 МДж/кг.

С целью исследования термодеструкции материала был проведен термогравиметрический анализа полученных топливных брикетов.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термическом анализаторе NETZSCH STA 449F3 (Германия). Навеску нагревали со скоростью 10 К/мин до 900 °С в атмосфере аргона, масса образца 11-14 мг. Для испытаний использовали аналитическую пробу топлива с размером частиц 1 мм и менее (Рисунок 2.7), подготовленную в соответствии с методикой ГОСТ 33509-2015 [183].



Рисунок 2.7 - Измельченный образец RDF до крупности менее 1 мм

На Рисунке 2.8 показаны результаты проведенного термогравиметрического анализа полученных образцов альтернативного топлива.

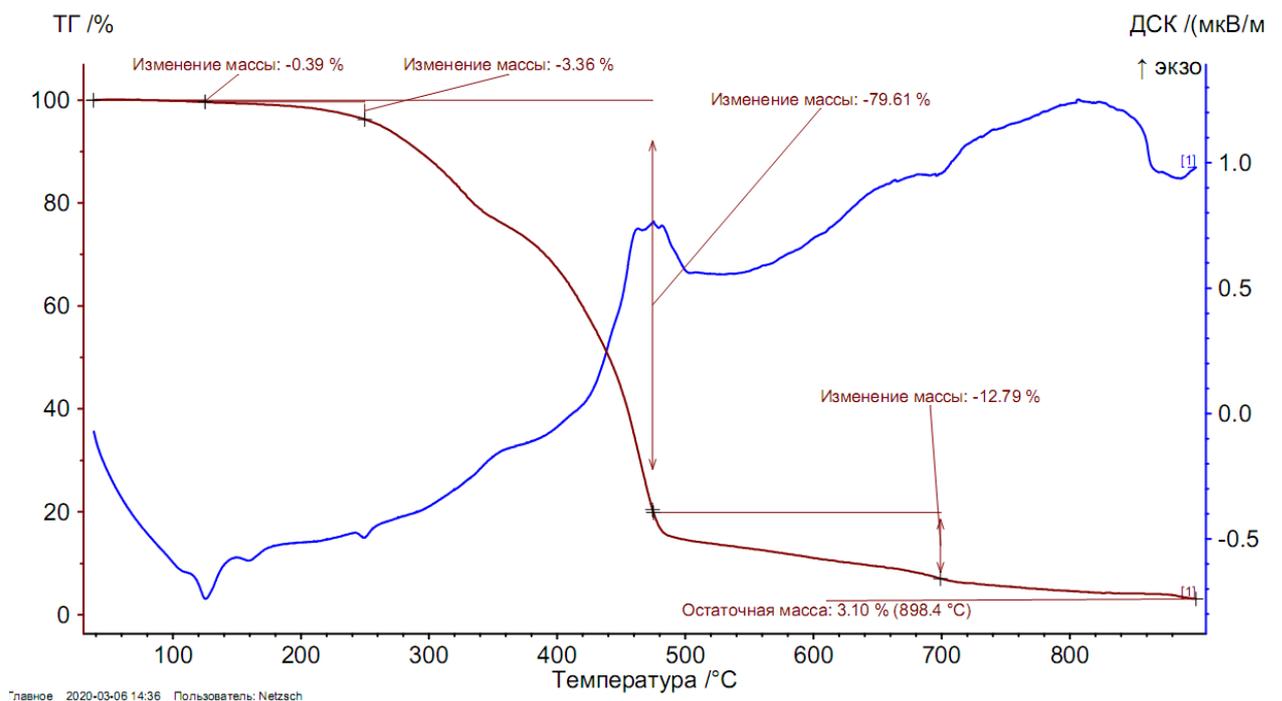


Рисунок 2.8 - Кривые потери массы ТГ и ДСК топлива из «хвостов» сортровки ТКО

Как показал термогравиметрический анализ основная потеря массы брикета из остаточной части ТКО лежит в диапазоне 180-480 °C. В этом

диапазоне температур происходит потеря примерно 80% массы образца. Наиболее активная стадия потери массы топлива происходит в диапазоне температур 260-460 °С, здесь происходит активное выделение летучих продуктов при деструкции полимерной составляющей топлива. Согласно полученным кривым ДСК топлива из коммунальных отходов в температурном диапазоне 380-500 °С происходят процессы термодеструкции материалов с наибольшим экзотермическим эффектом. При температуре 700 °С потеря массы образца достигает 93%. Можно говорить о том, что температура 700 °С является предельной для термодеструкции топлива из ТКО.

В работе рассматривалась возможность вдувания топливных брикетов из «хвостов» ТКО в цементные и металлургические печи-реакторы. Многие промышленные агрегаты, например, доменные печи для обогрева используют угольное топливо, поэтому важно провести сравнительную оценку поведения топлива из ТКО и угля при попадании в высокотемпературную зону печи. На Рисунке 2.9 показаны термогравиметрические кривые (ТГ и ДТА) для угля марки ГЖ [184].

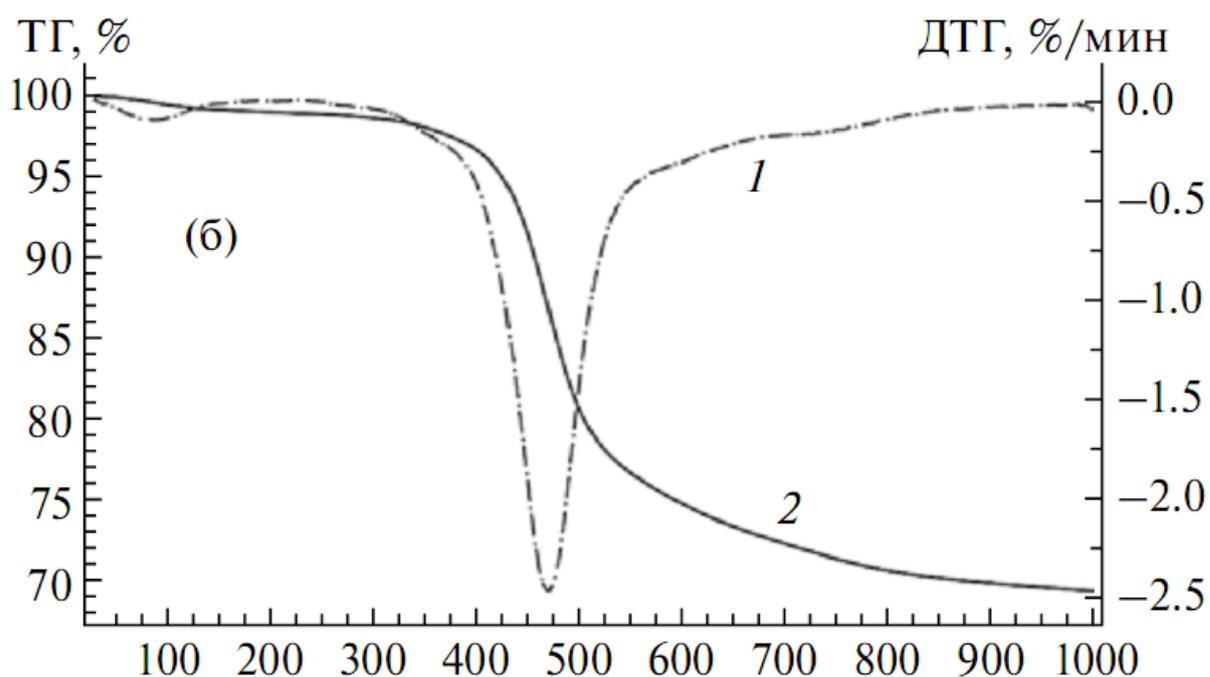


Рисунок 2.9 - Термогравиметрические кривые угля марки ГЖ ОФ «Распадская»: 1- кривая ТГ, 2- кривая ДТГ [184]

Процесс термодеструкции угля носит одностадийный характер (Рисунок 2.9), потеря массы образца лежит в интервале 400-900 °С. Основной экзотермический пик приходится на диапазон температур 400-550 °С с максимумом в точке 480 °С. В отличие от угля термодеструкция топливных брикетов из «хвостов» ТКО начинается уже при 180 °С и практически полностью заканчивается к 480 °С. То есть можно утверждать, что при попадании в высокотемпературную зону печи RDF начнет гореть при более низких температурах, а полнота сгорания увеличится по сравнению с углем.

По результатам проведенной работы были составлены технические условия на твердое топливо из «хвостов» сортировки ТКО (RDF) по описанной выше методике, которые находятся на стадии утверждения. Акт внедрения от компании представлен в Приложении 2. Основные характеристики RDF-топлива собраны в Таблице 2.11.

Требования, предъявляемые к исходному сырью при производстве RDF:

а) применяемое сырье представляет собой остатки после сортировки ТКО, содержащие не менее 35 % масс. полимерных составляющих, остальное – бумага, картон, текстиль, древесина, органические остатки. Зольность не превышает 10%;

б) при сортировке особо контролируется удаление стекла, металла, полихлорвиниловых отходов;

в) влажность сырья в воздушно-сухом состоянии не превышает 40 % масс.

Таблица 2.11 - Основные характеристики RDF

Показатель	Обозначение показателя	Значения на рабочее состояние, %
Общая влага	$W_t$	7±1,0
Зольность	$A^d$	14,0±2,0
Состав горючей массы %		

Показатель	Обозначение показателя	Значения на рабочее состояние, %
Общий углерод	C	46,0±2,3
Общий водород	H	6,3±0,3
Азот	N	0,27±0,01
Общая сера	S	0,83±0,04
Кислород	O <sub>d</sub>	39,0±1,9
Основные характеристики		
Теплота сгорания, МДж/кг		21-28
Содержание хлора, % масс		<0,05 % масс
Содержание металлов, мг/кг		1,0-5,0 мг/кг
Биоразлагаемый углерод, % масс		>50 % масс
Биомасса, % масс		> 20% масс
Диаметр пеллет, мм		6-20

Предлагаемый способ изготовления из ТКО топлива может быть использован на штатном оборудовании мусоросортировочной станции, доукомплектованной необходимым для его реализации оборудованием (дополнительные конвейеры (падающий и приёмный), двухроторная дробилка серии GL 32-80, магнитный сепаратор, многофункциональная конвейерная печь, дробилка вторичного измельчения XFS800, экструдерный пресс ЭБ 1000, бункер для топливных брикетов, металлоконструкции). Более подробно вопрос подбора оборудования и его стоимость рассмотрены в главе 4.

## **2.4 Меры по обеспечению экологической безопасности использования RDF в цементной печи**

Для соблюдения жёстких стандартов на выбросы загрязняющих веществ при сжигании RDF, очень важно обеспечить экологическую безопасность использования альтернативного топлива в промышленных

печах. Особые требования предъявляются к выбросу полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ), так как эти экотоксиканты являются наиболее опасными для окружающей среды и человека.

В главе 1 настоящей диссертационной работы представлен механизм образования ПХДД и ПХДФ. Выяснилось, что необходимым условием образования ПХДД и ПХДФ является наличие в реакционной смеси газообразного хлора. В технологических процессах сжигания коммунальных и промышленных отходов источниками хлора являются хлорсодержащие соединения. Главный источник – хлористый водород, присутствующий в продуктах сгорания, со средним содержанием от 400 до 600 мг/кг исходного материала. Содержание хлора в ТКО оценивается на уровне 0,45-1 % по весу [187].

В работе в качестве основного потребителя топлива на основе ТКО на ряду металлургическими печами, рассматривается цементное предприятие. Основным компонентом цемента является оксид кальция (62-76 %), образующийся из  $\text{CaCO}_3$ . Вращающаяся печь имеет длину 75 м и условно делится на несколько технологических зон с разными температурами от 500 до 1450 °С. Даже при температуре ниже 500 °С образующийся при горении ТКО хлороводород не будет успевать вступать в процесс Дикона, поскольку в первую очередь связывается  $\text{CaCO}_3$ :



При температуре выше 500 °С галогениды кальция разлагаются, но  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , образующийся из него при дальнейшем нагревании, находятся в большом избытке по отношению к галогенам, и по принципу Ле-Шателье, равновесие будет смещаться в сторону образования галогенида кальция. Как следует из представленных выше обзоров, для того, чтобы процесс образования диоксинов осуществлялся необходимо сочетание многих условий. Это наличие в горючем материале полиароматических углеводородов, избытка галогена, резкие изменения температуры в зоне

горения (от 400 до 1000 °С), причем многократные и т.д. Кроме того в процессе горения должны создаваться условия для образования дибензодиоксана, а затем и условия для его хлорирования с образованием диоксина.

Проведенные авторами [189] исследования свидетельствуют о снижении синтеза диоксинов и фуранов при соблюдении ряда мер, направленных на контроль состава исходного топлива и поддержание необходимого технологического режима работы промышленной печи. Наиболее действенные из них включают обеспечение следующих технологических приемов:

#### 1. Концентрация прекурсоров.

Наличие прекурсоров в массе ТКО в большинстве случаев не рассматривается как существенный источник диоксинов при высокой температуре сгорания. Необходимо периодически контролировать присутствие прекурсоров, таких как медь и хлорсодержащие соединения в составе ТКО.

Предварительная сортировка сырья на мусороперерабатывающем предприятии АО "ЭкоПром - Липецк" позволяет обеспечить извлечение существенной части строительного мусора, который в основном является поставщиком поливинилхлорида. Кроме того, в условиях сортировки, возможно, предусмотреть отбор других видов потенциальных источников прекурсоров (например, более тщательное удаление изделий из меди).

#### 2. Температура горения.

Считается, что температура выше 850 °С обеспечивает деструкцию любых диоксинов и фуранов, однако полное сгорание углеродных материалов может быть обеспечено только при температуре выше 1000 °С.

При реализации технологии сжигания RDF в зоне декарбонизатора либо циклонных теплообменников необходимо чтобы оно сжигалось с температурой свыше 1200 °С, что обеспечивается подачей третичного, с температурой 500 °С и выше, воздуха на его горение. Подача топлива из ТКО

через основную горелку, с горячего конца печи, в этом случае предпочтительней т. к. в этой зоне печи развиваются температуры выше 1450 °С.

### 3. Время пребывания.

Рекомендуется время пребывания в зоне горения более 1 сек. при температуре свыше 1000 °С и более 2 сек. при температуре 850 °С. В предлагаемой технологии топливо из ТКО сжигается в зоне с температурой свыше 1400 °С, что обеспечивается подачей основного топлива – природного газа. Расчетное время значительно превышает 2 сек.

### 4. Турбулентность в зоне горения.

Рекомендуемое значение числа Рейнольдса свыше 10000, но для предупреждения образования диоксинов желательно поддерживать турбулентность при числе Рейнольдса более чем 50000. Высокие скорости горячих продуктов горения и наличие в топке печи струй топлива и окислителя гарантирует развитый турбулентные режим течения продуктов горения.

### 5. Автоматизация и контроль.

Управления подачей и подготовкой сырья, чтобы избежать попадания прекурсоров в камеру сгорания. Необходимо поддерживать достаточный уровень температуры, времени пребывания, подачи воздуха (кислорода) и турбулентности в печи с тем, чтобы обеспечить эффективное выгорание отходов и минимизацию образования полициклических углеводородов. Также требуется управление устройствами контроля загрязнения; мониторинг системных критических параметров, таких как избыточный кислород, СО, уровня температуры и т.д.; аварийные системы по обеспечению отказоустойчивости объектов в случае неправильной эксплуатации или аварии. Такие устройства в основном предусмотрены и действуют на современных действующих технологических линиях производства клинкера.

### 6. Пуско-наладочные ограничения.

Для лучшей операционной практики сжигания отходов не следует использовать топливо из ТКО во время запуска или завершения работы циклов. Топливные брикеты не используются во время пусконаладочных работ. Технология производства клинкера непрерывная, поэтому предусматривается только исключение использования топлива из ТКО в момент пуска или остановки печного агрегата, ремонтных работ, связанных с его остановкой.

#### 7. Подготовка входных потоков.

Важно поставлять ТКО в виде однородной по фактуре, размеру и составу фракции, хорошо перемешанной при измельчении. Данное условие обеспечивается использованием RDF топлива изготовленного по вышеописанной технологии.

#### 8. Оптимальный размер установки по сжиганию ТКО.

На основании литературных данных установки сжигания ТКО работают наиболее эффективно и с минимальным образованием диоксинов / фуранов в пределах производительности от 350 до 400 тонн / час. Предусматривается подача топлива из ТКО для обеспечения требуемого уровня экономии газа и заданных параметров замены – 30 % - 36 кг на тонну клинкера или при производительности печи 50 тонн клинкера в час 1,8 тонн / час.

#### 9. Контроль загрязнения воздуха.

Мусоросжигательные заводы, как правило, оснащены одним или несколькими устройствами дожигания и очистки для удаления различных загрязняющих веществ (например, твердых частиц, тяжелых металлов, кислых газов, и органических загрязнителей). Эти устройства включают в себя: электрофильтры, тканевые фильтры, сухой скруббер, систему введения сухого сорбента, мокрый скруббер, систему ввода адсорбента в поток, циркулирующий псевдоожиженный слой поглотителя, адсорбер с движущимся слоем поглотителя, селективный каталитический реактор.

Цементные печи оснащены лишь устройствами очистки дымовых газов от пылевидных компонентов: циклонами, электрофильтрами, рукавными фильтрами. Из перечисленных устройств необходимо оснастить установку для предотвращения выброса диоксинов системой адсорбционной очистки.

Печь для обжига цементного клинкера при нагреве до 1450 °С и при большом избытке СаО может быть реактором, в котором все вышеперечисленные условия могли бы реализоваться. В литературе [188, 189] имеется информация о том, что пребывание ПХДД/ ПХДФ и их конгенеров при температуре выше 1200 °С в течение 4-7 сек, а также наличие щелочной реакции среды обеспечивает разрушение диоксинов на 99,99%. Опыт использования ТКО в качестве топлива в процессе производства цементного клинкера в Гонконге [185] показал, что при реализации вышеописанных условий концентрация ПХДД/ ПХДФ составляет 0,0240 нанограмм, тогда как нормативами допускается уровень загрязнения 0,1 нанограмм.

Апробированной технологией снижения содержания ПХДД и ПХДФ является вдувание углеродных сорбентов в газовые потоки инсинераторов и промышленных печей [189-191]. Наивысшей сорбционной ёмкостью по указанным соединениям обладают активные угли. Так некоторые исследования [185-187] указывают на необходимость вдувания активных углей в газовые потоки промышленных печей для снижения эмиссии ПХДД и ПХДФ. Однако, в таких условиях промышленные активные угли сгорают, чему способствуют избыток кислорода и высокая температура газового потока. Например, термогравиметрический анализ угля марки АГ-ОВ-1 [183] показывает начало термодеструкции сорбента уже при 310 °С (Рисунок 2.10). Таким образом, можно говорить о неэффективности применения большинства активных углей для сорбции поллютантов в высокотемпературных зонах промышленных печей, где температура отходящей пылегазовой смеси достигает значений порядка 700 °С. Это

обуславливает необходимость поиска новых термостойких сорбентов для подобных условий.

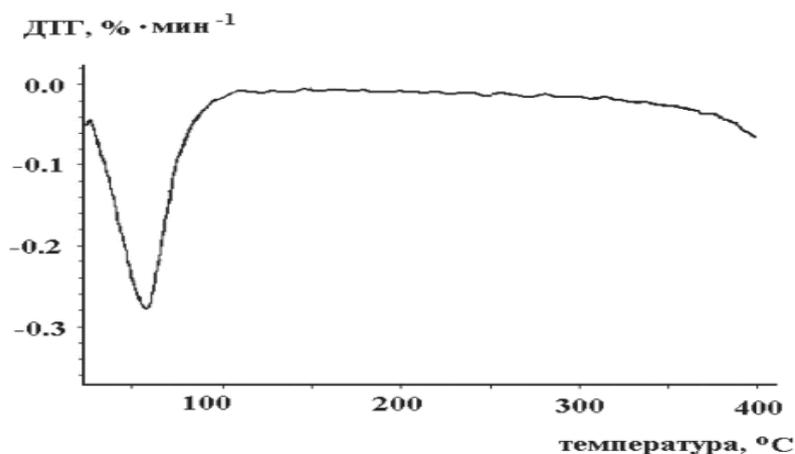


Рисунок 2.10 - Дифференциальная кривая потери массы активного угля марки АГ-ОВ-1 в кислородно-гелиевой атмосфере [183]

Для обеспечения ввода сорбента в поток газа при повышенных температурах, что обеспечит более полное извлечение органических поллютантов, предлагается использовать углеминеральный сорбент, технология которого разработана на кафедре «Химии» («Химическая технология» до 2016 г.) ЛГТУ авторами [191, 193]. Разработанная методика получения термостабильного сорбента предполагает использование в качестве сырья коксовую пыль (КП), которая улавливается в рукавных фильтрах установки беспылевой выдачи кокса. Подробнее с методикой изготовления термостабильного сорбента можно ознакомиться в [192, 127].

Для оценки сорбционной активности сорбента вышеописанного сорбента (КП-терморасширенный) при концентрации органических поллютантов ниже насыщения в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Академии наук России (г. Москва) экспериментально построены изотермы адсорбции паров бензола сорбентами, полученными в оптимальных условиях (Рисунок 2.11).

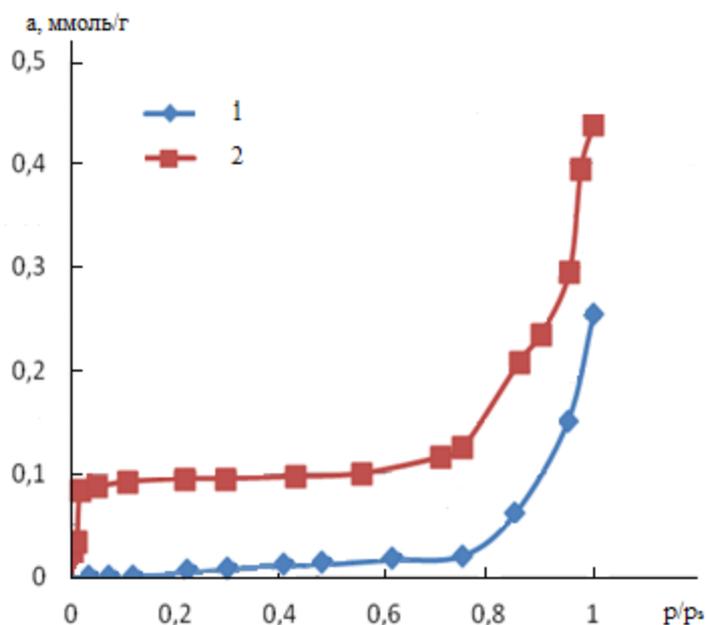


Рисунок 2.11 - Изотермы адсорбции паров бензола КП и КП-терморасширенный: 1 – коксовая пыль, 2 – КП-терморасширенный

Для оценки кинетики термического разложения и термостабильности предлагаемого сорбента был проведен термогравиметрический анализ (Рисунок 2.12) [185].

На дериватограммах углеродных материалов наблюдается область эндоэффекта и область экзотермического эффекта:

- эндоэффект при 130-150 °С, соответствующий потере адсорбционной воды, выражен слабо;

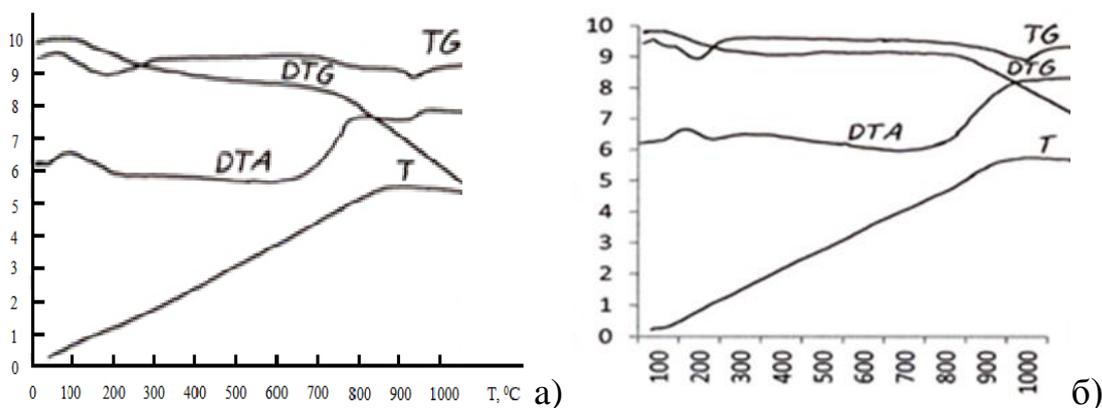


Рисунок 2.12 - Дериватограммы TG, DTG, DTA, T углеродных материалов: а) коксовая пыль, б) сорбент КП-терморасширенный

- последующее снижение потери массы в диапазоне температур 300-750 °С, характеризует термическую устойчивость материала в этой области;
- экзоэффект при 550-710 °С появляется за счет кристаллизации аморфных продуктов распада коксовой пыли и минерального сырья. Данный эффект у углеродных сорбентов возникает раньше и кривая ДТГ более крутая.

Термодеструкция обработанного образца начинается свыше 750 °С, что позволяет говорить о возможности его применения в зонах с относительно высокой температурой дымовых газов без необходимости резкого охлаждения парогазовой смеси, это позволит снизить риски повторного синтеза диоксинов в газоочистительной системе предприятий.

Для того чтобы определить количество сорбента, которое необходимо вводить в газоздушную смесь для поглощения диоксинов, координаты изотермы адсорбции 2,3,7,8-тетрахлордибензо[b,e]-1,4-диоксина (2,3,7,8-ТХДД) были рассчитаны по изотерме бензола как стандартного вещества. Методика пересчета согласно теории Поляни представлена в [186], физические параметры веществ, используемые в расчете – в [192, 193]. Результаты расчета представлены на Рисунке 2.13.

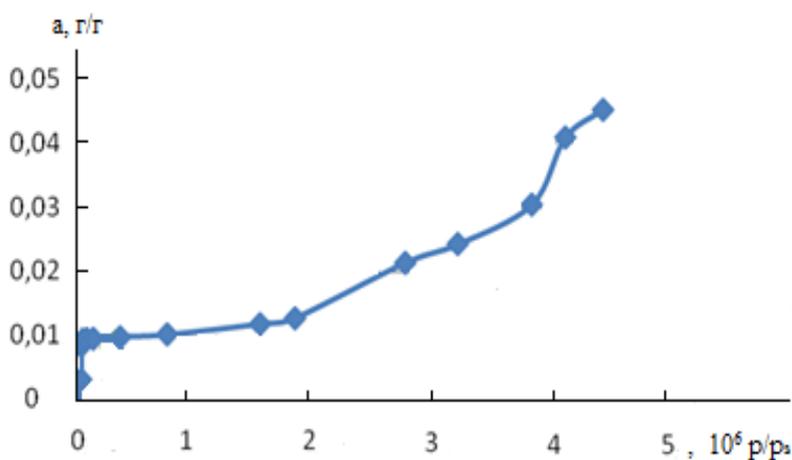


Рисунок 2.13 - Изотермы адсорбции 2,3,7,8-ТХДД предлагаемыми сорбентами, рассчитанные из стандартной изотермы бензола

Для определения необходимого количества сорбента были приняты следующие допущения: расчет производился на состояние: давление 170 мм.

рт. ст., температура 25 °С, затем используется 100-кратный избыток сорбента в зоне высоких температур (равновесие смещается в сторону десорбции) и высоких давлений (равновесие смещается в сторону адсорбции). Так как теоретически провести расчет сорбции при таких условиях сложно, то необходимо задать многократный избыток материала. Кроме того, окончательный отвод продуктов сгорания осуществляется при температуре, близкой к расчетной.

При расчетах рассматривалась цементная печь производительностью 50 тонн клинкера в час, для обогрева которой расходуется 5250 м<sup>3</sup>/час природного газа. При заданном уровне возмещения 30% расходуемого природного газа необходимо сжечь 1800 кг брикетов/час. Считая, что ТКО можно описать брутто-формулой C<sub>5,49</sub> H<sub>9,54</sub> O<sub>1,51</sub> N<sub>0,006</sub> S<sub>0,0005</sub> (подробнее в разделе 2.2), расчетное количество продуктов сгорания составит 2,412 м<sup>3</sup>/ кг топлива или 4314,6 м<sup>3</sup>/час. Количество диоксинов, образующихся при сжигании топлива из «хвостов» ТКО оценивали по максимальному количеству, указанному в литературе [10] при пожарах на свалке. Принятое значение – 518 нг/нм<sup>3</sup> (что соответствует парциальному давлению 2,4 · 10<sup>-7</sup> мм.рт.ст), т.е. в час может образоваться 2,23 мг ТХДД. Таким образом, если расчет проводить по статической активности адсорбента, то потребуются добавлять в поток газа 2,57 г/час сорбент КП-терморасширенный. Такой незначительный расход объясняется низкой летучестью диоксинов. Так как указанные компоненты относятся к супертоксикантам, а внешняя диффузия в условиях газового потока может являться лимитирующей стадией, то рекомендуется добавлять сорбент в 1000 – кратном избытке – 200 г/час КП-терморасширенный. Контролируемую подачу сухого измельченного материала можно осуществлять непосредственно в поток дымового газа с помощью дозирующей форсунки.

Вдувание предлагаемого термостойкого сорбента в струю дымовых газов позволяет осуществлять этот процесс при температурах порядка 600-700 °С для обеспечения адсорбции по мере охлаждения газа, что приводит к

уменьшению вероятности повторной эмиссии ПХДД и ПХДФ. При этом не требуется высоких капитальных затрат на переоборудование, так как на цементных предприятиях уже установлены системы газоочистки, включающие в себя основные аппараты сухой и мокрой очистки отходящих газов для угольной пыли.

**Выводы по главе 2**

1. На действующей мусоросортировочной станции города Липецка большая часть отходов (свыше 90% от общего количества перерабатываемого ТКО) подлежит долговременному захоронению в брикетированном виде, т.е. некалфицированной утилизации. На стадии сортировки на станции удаляют мелкую фракцию, содержащую пищевые отходы и мелкий мусор, а также в ходе ручной сортировки отбирается некоторая часть пригодных для вторичной переработки полимерных отходов, бумаги, стекла и металлы. Также на станции удаляют строительный мусор, включая ПВХ.
2. Морфологический состав «хвостов» сортировки ТКО показал высокое содержание горючих фракций (до 60% масс.). Среднее значение влажности составило 43,48%, зольность – 9,2%. Энергетическая ценность горючей составляющей, рассчитанная по принципу аддитивности, составила 31,06 МДж/кг; на рабочее состояние ТКО 15,81 МДж/кг; на сухое - 28,63 МДж/кг. Готовые для отправки на полигон брикеты («хвосты» ТКО) рассматривались в работе как сырье для получения альтернативного топлива. В качестве потенциальных потребителей альтернативного топлива рассматривались цементные и доменные печи Липецкой области компаний ОАО «Липецкцемент» и ПАО «НЛМК».
3. Разработана и апробирована методика производства подготовленного топлива из «хвостов» сортировки ТКО, которая включает следующие стадии: измельчение до крупности 50-100 мм, сушка, дополнительная сепарация для удаления балластных негорючих компонентов, дробление до крупности 8-10 мм, формирование топливных брикетов, обеспечивая связывание компонентов высоким содержанием полимерной составляющей в экструдере или пеллетайзере.
4. Теплота сгорания альтернативного топлива, произведенного по предложенной методике составила 30,7 МДж/кг.

Термогравиметрический анализ полученных образцов показал, что 80% своей массы RDF теряет при нагреве до 480 °С, начало термодеструкции – 180 °С. При температуре 700 °С потеря массы образца достигается 93%. На основе полученных результатов были разработаны технические условия на твердое топливо (RDF) из «хвостов» сортировки ТКО гор. Липецка.

5. Для обеспечения экологической безопасности сжигания RDF в промышленных печах-реакторах предложены следующие меры: контроль прекурсоров, поддержание развитого турбулентного режимы и температуры выше 1200 °С в зоне горения топлива, время пребывания в высокотемпературной зоне не менее 4 сек., автоматизация подачи сырья в печь и контроль за технологическими параметрами печи, предварительная подготовка сырья для усреднения состава, контроль загрязнения воздуха.
6. Также для снижения содержания ПХДД и ПХДФ предлагается использование термостабильного сорбента на основе коксовой пыли. Для цементной печи производительностью 5250 м<sup>3</sup>/час природного газа рекомендуется добавлять сорбент в 1000 – кратном избытке – 200 г/час. Контролируемую подачу сухого измельченного материала можно осуществлять непосредственно в поток дымового газа с помощью дозирующей форсунки.

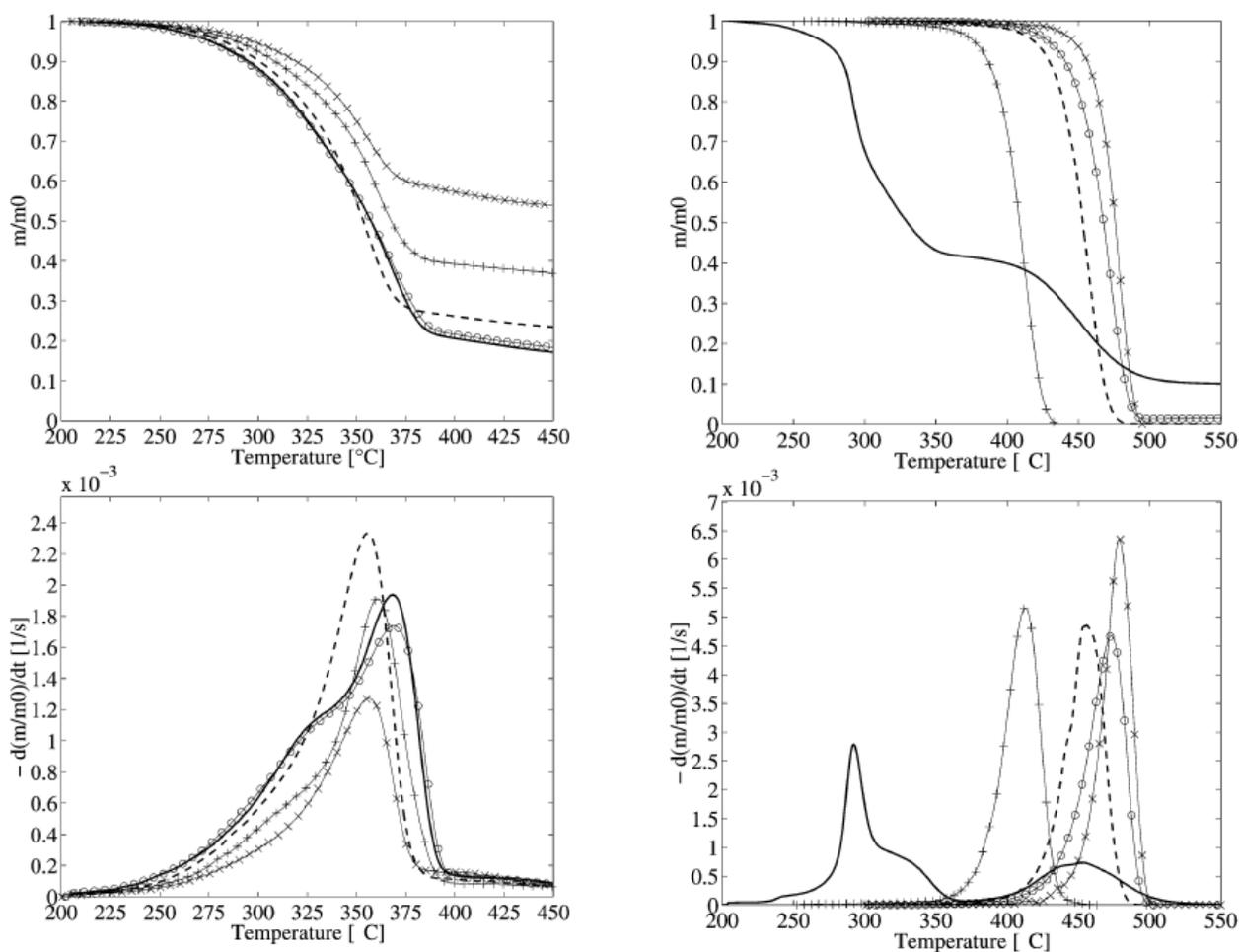
### **3. Экспериментальное исследование пиролиза отдельных компонентов «хвостов» сортировки ТКО и их смеси**

В диссертационной работе также рассмотрен способ получения горючего газа методом пиролиза остаточной части ТКО после сортировки на станции города Липецка. В литературном обзоре (раздел 1.6) отмечено, что при пиролизе органической составляющей ТКО протекают большое количество сложных химических реакций с образованием продуктов в различных агрегатных состояниях, которые могут быть пригодны для энергетической утилизации и для получения товарного сырья для промышленности. Поэтому для более полного понимания происходящих при пиролизе ТКО процессов необходимо также исследовать термодеструкцию отдельных компонентов, входящих в состав отходов с последующим изучением пиролиза модельной смеси этих фракций.

#### **3.1 Исследование термического поведения компонентов «хвостов» сортировки ТКО**

Поставлена и проведена серия экспериментов для изучения термического поведения, объектом исследований которых являлись образцы компонентов «хвостов» сортировки ТКО, отобранные при изучении морфологического состава (Таблица 2.1). Для выбора диапазона температур рассмотрены результаты термогравиметрического анализа аналогичных компонентов, полученные из литературных источников [194], которые представлены на Рисунке 3.1.

Согласно результатам термогравиметрии, термическая деструкция чистых полимерных материалов заканчивается при температуре 500 °С независимо от вида полимера. Для целлюлозосодержащих фракций максимальная потеря массы наблюдается в температурном интервале 250-400 °С.



а)---дерево (сосна); о-о-о- картон; ++++++ вторичная бумага, х-х-х-лощеная бумага; б) –х-х-х полиэтилен низкого давления; о-о-о- полиэтилен высокого давления;----- полипропилен; ++++++ полистирол; --- --поливинилхлорид

Рисунок 3.1 - Термогравиметрический анализ компонентов ТКО [194]

Для обеспечения эффективности пиролиза или газификации особое значение имеет не столько количество, сколько состав летучих продуктов, главным образом, газообразных. В работе [195] приводятся результаты термодинамического анализа процессов газификации ТКО, который позволил прогнозировать состав газа в зависимости от температуры. На Рисунке 3.2 показано, что с повышением температуры процесса до 1000 °С количества горючих газов – водорода и угарного - возрастает.

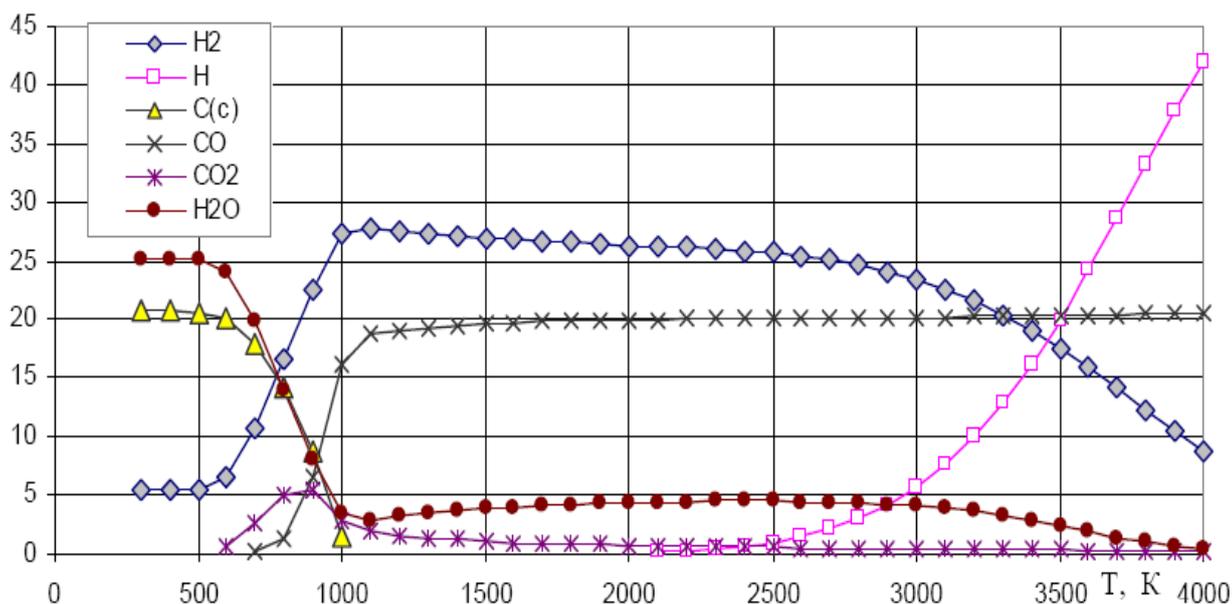


Рисунок 3.2 - Температурная зависимость концентраций компонентов газа при газификации ТКО [195]

На основании приведенных результатов определен температурный интервал экспериментального изучения 300 - 850 °С. Эксперимент проводился в два этапа: на первом - определялся выход летучих компонентов при варьировании температур с шагом 100 (50) °С, время экспозиции составляло 30 мин; на втором – изучалось влияние продолжительности нагрева на выход летучих веществ для температурного интервала наибольшей потери массы ТКО 300-500 °С. На Рисунках 3.3 и 3.4 приведены результаты проведенных исследований для различных компонентов «хвостов» ТКО: влияние температуры и продолжительности нагрева на выход летучих веществ. Также на Рисунке 3.5 показаны примеры некоторых зольных остатков компонентов ТКО, полученных при температуре 400 °С и времени выдерживания 30 мин.

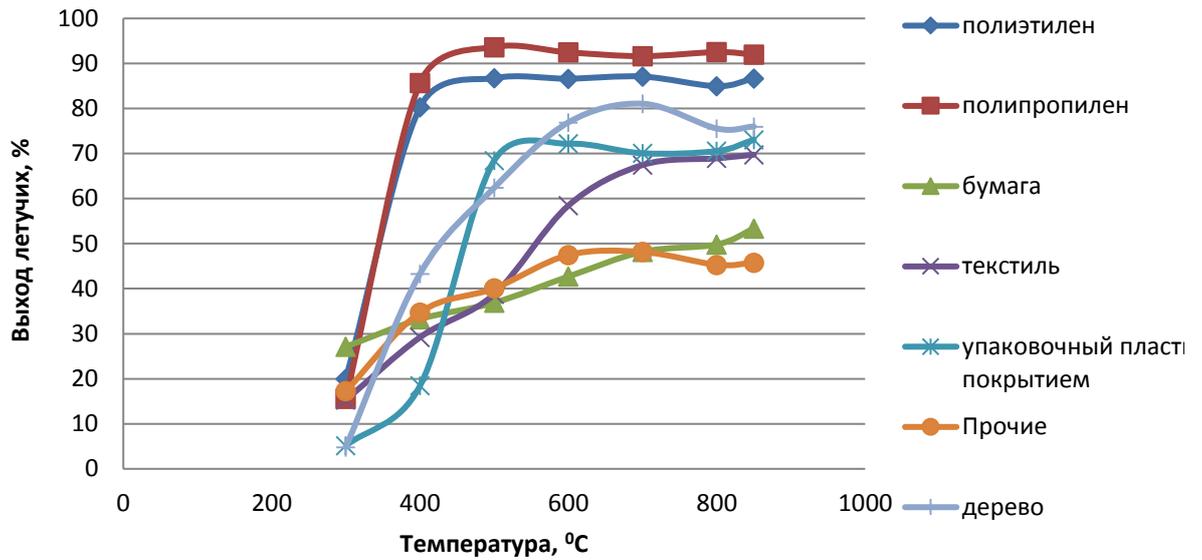


Рисунок 3.3 - Выход летучих (без влаги) из компонентов «хвостов» ТКО (продолжительность нагрева 30 мин)

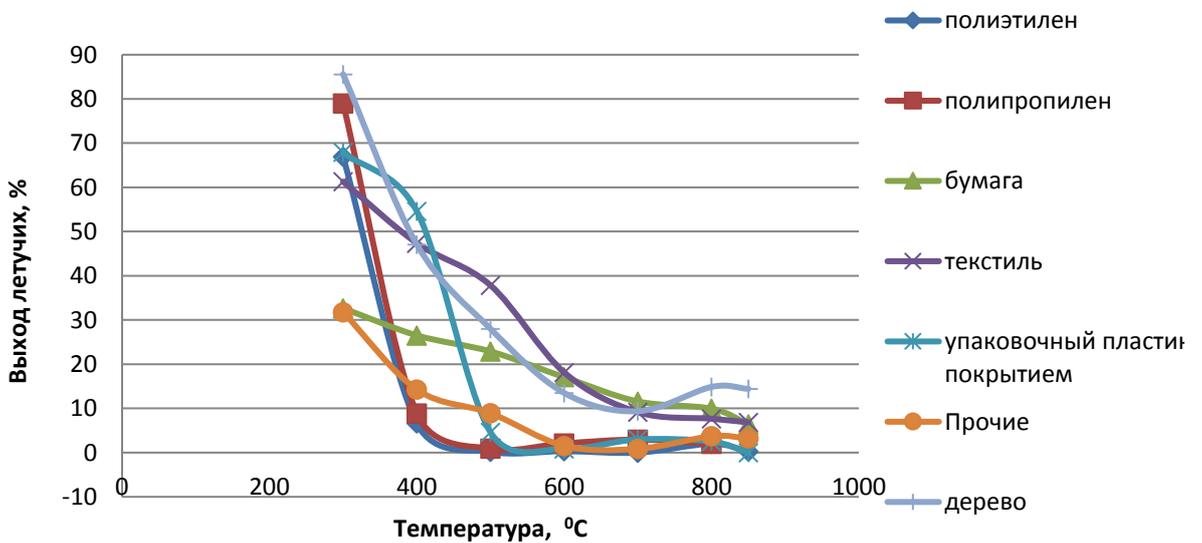


Рисунок 3.3 - Выход безольного остатка при пиролизе компонентов «хвостов» сортировки ТКО (продолжительность нагрева 30 мин)

По полученным результатам видно, что полимерные компоненты ТКО практически полностью подвергаются деструкции уже при температуре 500

°С, тогда как целлюлозосодержащие фракции продолжают пиролизываться при более высоких температурах (только выше 700 °С выход газа и углеродистого остатка становится постоянным). Начиная с температуры 400 – 500 °С полимерные компоненты не оставляют углеродистого остатка. Согласно полученным результатам, целлюлозосодержащие компоненты имеют более высокую температуру начала деструкции, чем указано в [196].



Рисунок 3.5 – Пиролизные остатки термической обработки компонентов ТКО. а) материалы из полиэтилена, б) материалы из полипропилена, в) бумажные отходы, г) древесные отходы, д) текстиль

При этом в пределах исследуемого температурного интервала деструкция продолжается с постоянной скоростью до 700 °С, а начиная с 500 °С указанные ТКО имеют одинаковый выход твердого остатка. Данное явление имеет существенное значение при разработке двухстадийного пиролиза, при котором на первой стадии получают горючие газы для обогрева

второй стадии или газогенератора [197, 198]. Однако данная технология требует строгого термодинамического обоснования, так как теплота сгорания газов, выделившихся при первичном пиролизе, может оказаться недостаточной для обеспечения дальнейшей термической конверсии.

Для получения горючих газов при термообработке ТКО важно обеспечить оптимальную скорость процесса, что позволит сократить выход конденсирующихся продуктов реакции. В разделе 1.6 литературного обзора данной работы показано на примере исследований ряда авторов, что температура, скорость нагрева и время пребывания в реакционной зоне оказывают существенное влияние на состав и выход жидких продуктов пиролиза ТКО. Также отмечено, что более медленный пиролиз приводил к вторичному пиролизу жидких продуктов и повышал выход газа, однако его теплота сгорания при этом уменьшалась. Наличие большой доли высокомолекулярных соединений (ВМС) в «хвостах» сортировки ТКО позволяет предположить, что при температуре свыше 500 °С деструкция протекает с высокой скоростью.

Второй этап экспериментальных исследований заключался в оценке зависимости выхода летучих компонентов от продолжительности процесса пиролиза в температурном интервале 300 - 500 °С. Результаты, представленные на Рисунке 3.6, показали, что при 300 °С полимерные фракции сохраняют в основном стабильное состояние, потеря массы за счет выхода газов составила 15-20% (и даже менее 5% для упаковочных материалов с металлизированным покрытием). При этом выход летучих не зависит или незначительно зависит от продолжительности процесса. Целлюлозные компоненты (за исключением древесины, которая содержит более стабильный лигнин) в большей степени зависят от продолжительности теплового воздействия при данной температуре. В исследуемом временном интервале зависимость выхода парогазовых продуктов из бумаги, текстиля и прочих практически линейна. Однако уже при 400 °С выход летучих из полимерных фракций близок к 90% (предельное значение 93-95%). На пиролиз

упаковочных материалов вероятно влияет покрытие, которое меняет как условия теплопередачи, так и массообмена, поэтому данный компонент требует более высокотемпературного нагрева, чем материалы из полиэтилена и полипропилена.

При температуре обработки 500 °С практически не отмечено влияния продолжительности на пиролиз полимерных фракций, то есть за 30 минут процесс происходит полностью. Для целлюлозных компонентов процесс деструкции происходит при этой температуре в первые 30 мин.

Рассчитанный с учетом морфологического состава ТКО выход летучих в зависимости от температуры и продолжительности пиролиза представлен на Рисунке 3.7. Как следует из полученных данных, влияние продолжительности нивелируется с увеличением температуры: при 500 °С изменение выхода летучих немногим более 5%, тогда как при 300 °С значение изменялось в два раза.

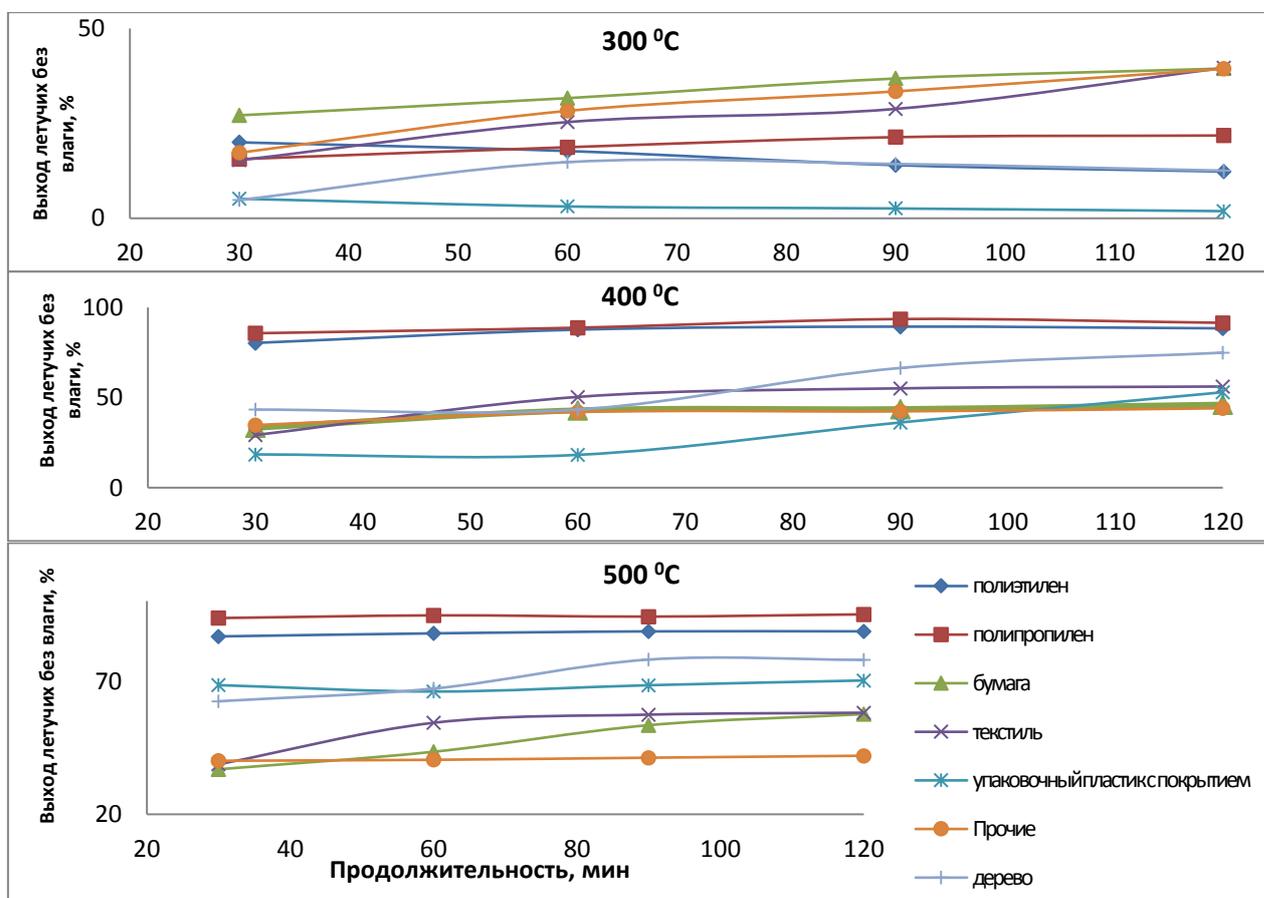


Рисунок 3.6 - Зависимость выхода летучих от продолжительности нагрева при различных температурах

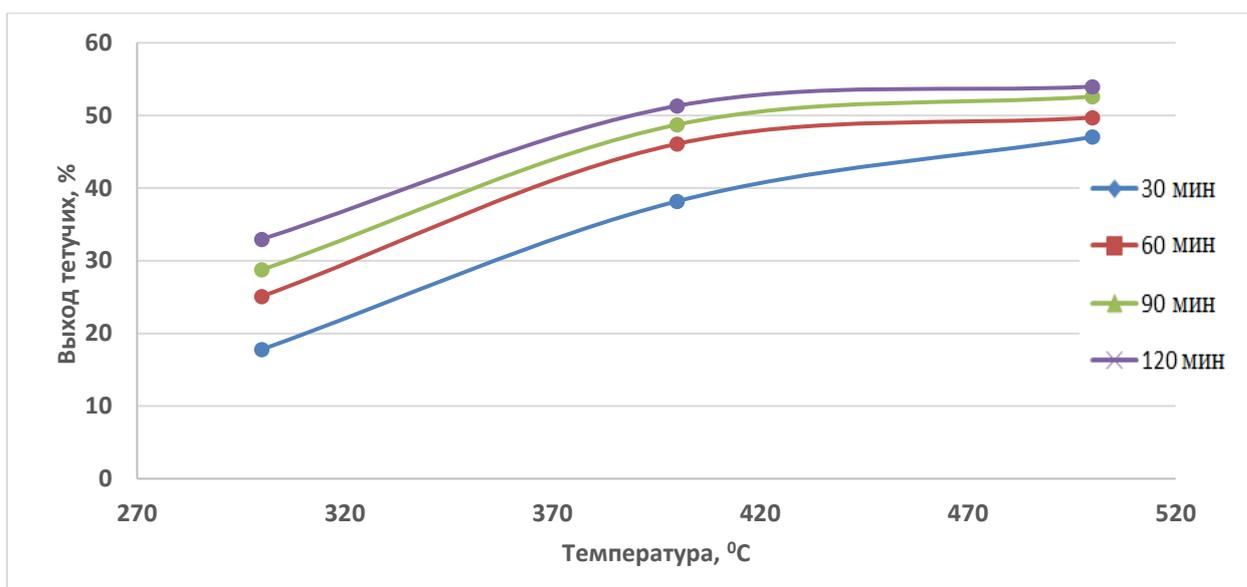


Рисунок 3.7 - Изменения выхода летучих при пиролизе «хвостов» ТКО в течение 30, 60, 90 и 120 минут

С целью прогнозирования поведения «хвостов» ТКО при пиролизе и нагреве выходы продуктов рассчитаны с учетом морфологического состава (Рисунок 3.8). Средняя влажность ТКО составляла 31%, зольность на рабочую массу – 7,817%.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при самых благоприятных условиях (температура 700 °C) выход летучих составит 56% на рабочую массу или 81 % на сухую массу ТКО. Полученный результат нельзя назвать удовлетворительным, так как высокая влажность ТКО (30-60 %) требует высоких энергозатрат на сушку.

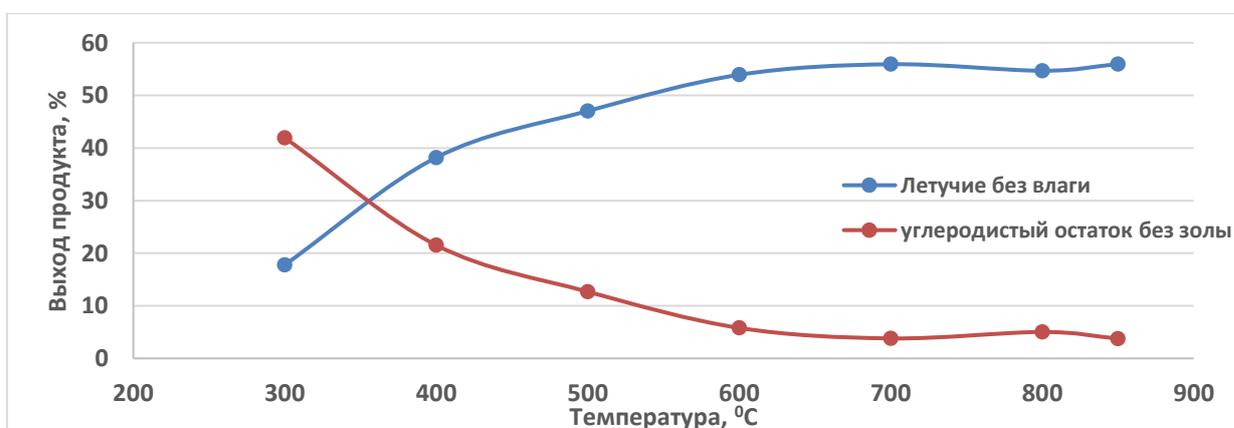


Рисунок 3.8 - Выход парогазовых продуктов коксования и углеродистого остатка при пиролизе «хвостов» ТКО, продолжительность – 30 мин (остальное до 100% жидкие продукты пиролиза)

Для оценки теплоты сгорания пиролизных газов необходимо определить его состав за вычетом конденсирующейся фазы. Кроме того, при пиролизе в указанном температурном интервале существует высокая вероятность образования диоксинов, поэтому необходимо предусмотреть способы обезвреживания полученных продуктов пиролиза.

### 3.2 Экспериментальное исследование пиролиза «хвостов» сортировки ТКО

Для составления материального баланса и определения состава продуктов пиролиза «хвостов» сортировки ТКО на мусоросортировочной станции города Липецка использована лабораторная установка, схема и фотография которой представлены на Рисунках 3.9 и 3.10 соответственно. При проведении исследований была составлена модельная среда из компонентов, отобранных при изучении морфологии (раздел 2.2), но обеспечивающая постоянный усредненный состав ТКО. Данные по составу представлены в Таблице 2.5.

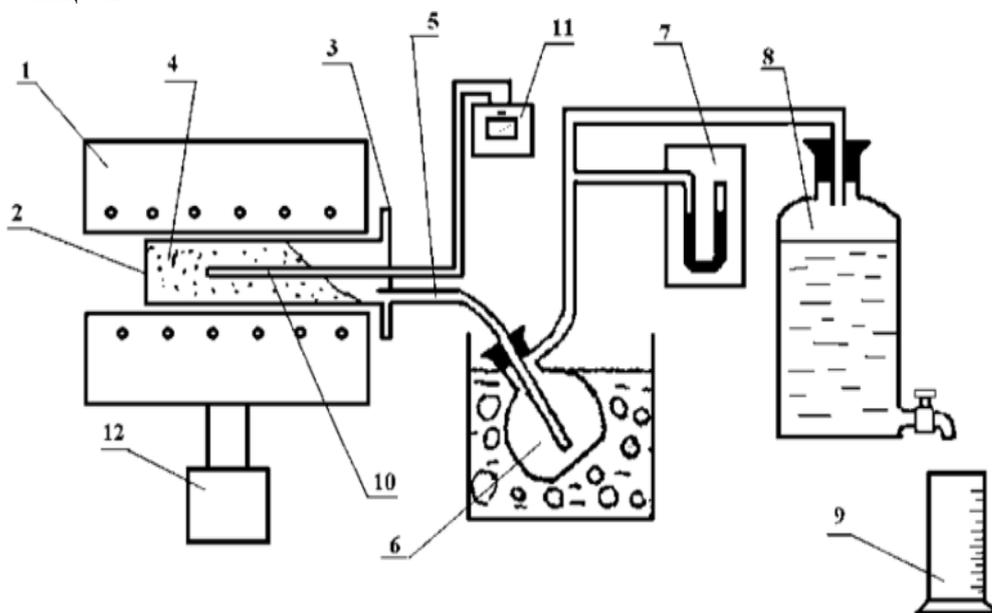


Рисунок 3.9 - Схема установки для пиролиза ТКО. 1-трубчатая печь, 2 – металлическая реторта, 3 – крышка, 4 – навеска АТ, 5 – газоотводная трубка, 6 – колба для сбора конденсата, помещенная в ёмкость со смесью вода-лед, 7 – U-образный манометр, 8 – газометр, 9 – мерный цилиндр, 10 – термопара в металлическом кармане, 11 – милливольтметр, 12 – регулятор напряжения

Методика эксперимента заключалась в следующем: предварительно взвешивалась навеска 100 г модельного состава «хвостов» ТКО (4), после чего засыпалась в реторту. Реторту (2) плотно закрывали крышкой (3) и вставляли в трубчатую печь (1). Перед началом эксперимента продували реторту и газоулавливающую систему (5, 6) инертным газом аргоном. В карман на крышке реторты помещают термопару (10, 11), далее собирали согласно рисунку улавливающую аппаратуру и проверяли установку на герметичность. Для этого закрывали колено манометра (7), соединенное с атмосферой, открывали кран, связывающий газометр с улавливающей системой, и кран, предназначенный для слива воды из газометра (8). Установка герметична, если после слива некоторого количества воды течь прекращается. В противном случае находили место подсоса воздуха и устраняли причину не герметичности. После этого колбу для приёма конденсата (6), которая предварительно

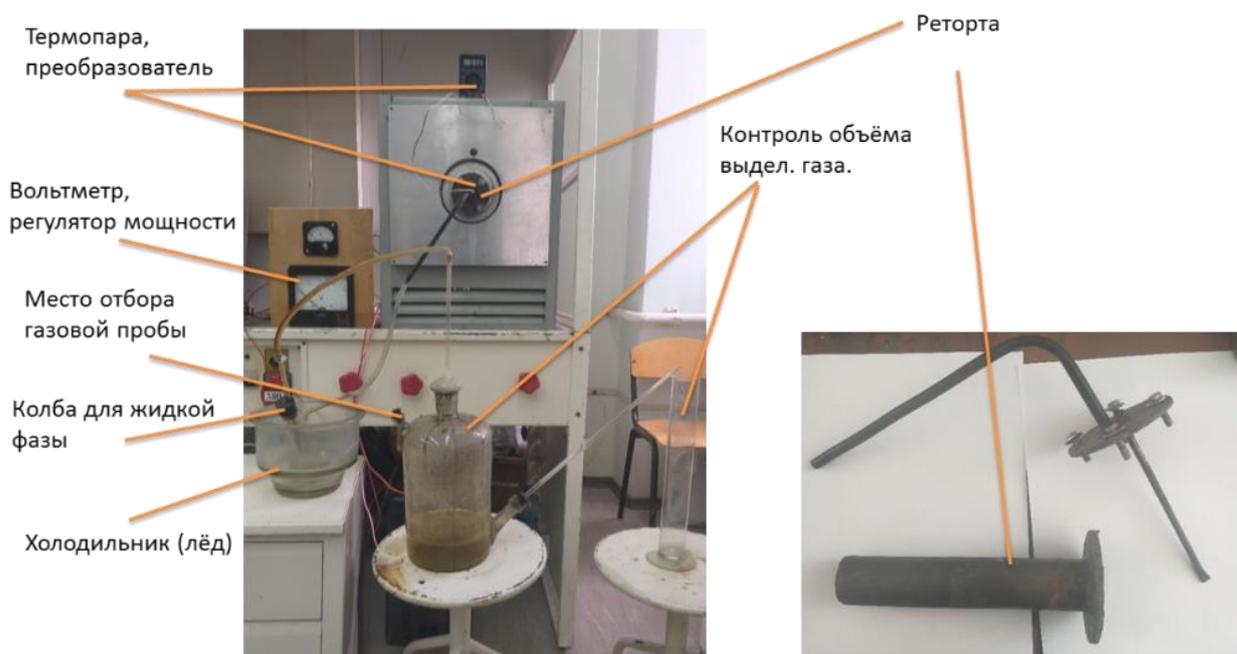


Рисунок 3.10 – Фотография лабораторной установки по пиролизу АТ

взвешивалась, погружают в охлаждающую смесь воды и льда и только после этого включают электронагрев (12). Температурный режим и скорость нагрева регулировались в зависимости от условий эксперимента. Твердый остаток отбирали из реторты по окончании пиролиза. Окончанием процесса считали достижение заданной конечной температуры и прекращение выхода газа.

Жидкая фракция конденсировалась в колбе-холодильнике и газоотводных трубках. Пиролизные газы отбирали для анализа из колбы (6) по окончании процесса. Отбор пробы осуществляли с помощью лабораторного шприца, усреднения состава газа добивались за счет многократного прокачивания пробы через шприц.

Для выбора температурно-временных условий проведения эксперимента были проанализированы результаты термогравиметрии для полученного брикета альтернативного топлива (АТ) из «хвостов» ТКО (раздел 2.3) и представленного в [199] термогравиметрического анализа смеси подобных компонентов коммунальных отходов, Рисунок 3.11.

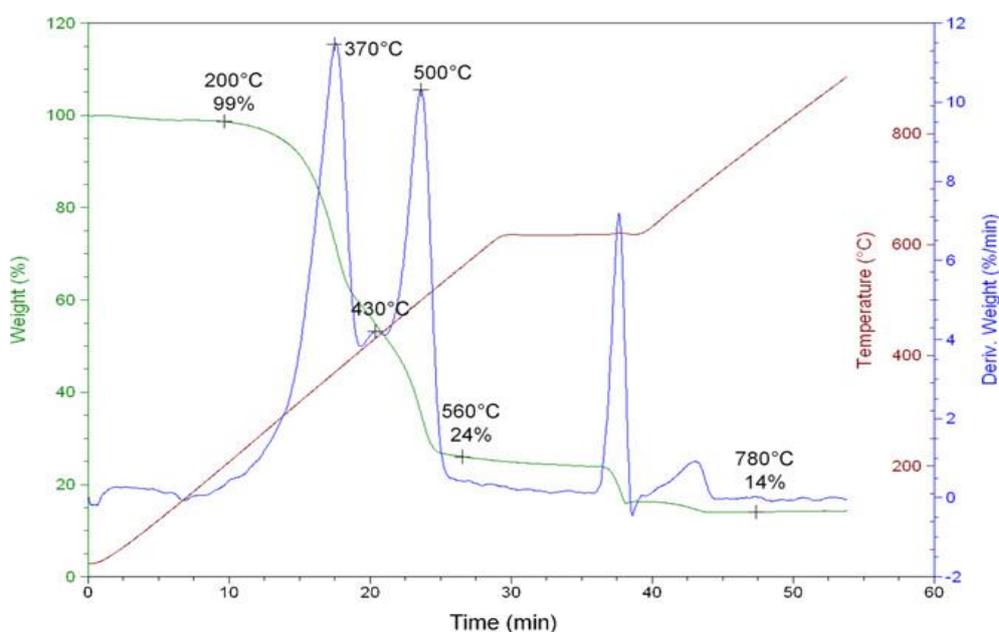


Рисунок 3.11 - Термогравиметрический анализ подготовленного ТКО, состоящего из бумажных, картонных, пластиковых, металлических и синтетических материалов [199]

На основании представленных данных были выбраны следующие температуры процесса: 250 °С, 450 °С, 650°С. Температура 250 °С соответствует началу пиролиза, после выхода влаги. При этом пиролиз основной массы пластика еще не ожидается. Температура 450 °С соответствует положению между первым и вторым пиками на кривой DTG (Рисунок 3.11), то есть окончанию пиролиза полимерных компонентов. Эта температура близка к температуре, соответствующей максимальной скорости

образования диоксинов, но при этом ожидается получение наиболее калорийного газа, насыщенного углеводородными компонентами. Температура 650 °С в основном соответствует окончанию пиролиза, что подтверждается как термогравиметрией, так и проведенным определением выхода летучих из компонентов ТКО.

Основные условия и материальные балансы пиролиза «хвостов» сортировки ТКО при вышеупомянутых конечных температурах приведены в Таблице 3.1, кривые нагрева навески – на Рисунке 3.12, а зависимость выхода продуктов от конечной температуры пиролиза – на Рисунке 3.13.

Таблица 3.1 – Условия и массы продуктов пиролиза «хвостов» сортировки ТКО

Параметр	Единицы измерения	Значение при температуре пиролиза		
		250	450	650
Масса загрузки ТКО	г	100	100	100
Скорость нагрева	<sup>0</sup> 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	70,04
Объем выделившихся газов	л	3,46	7,10	9,41

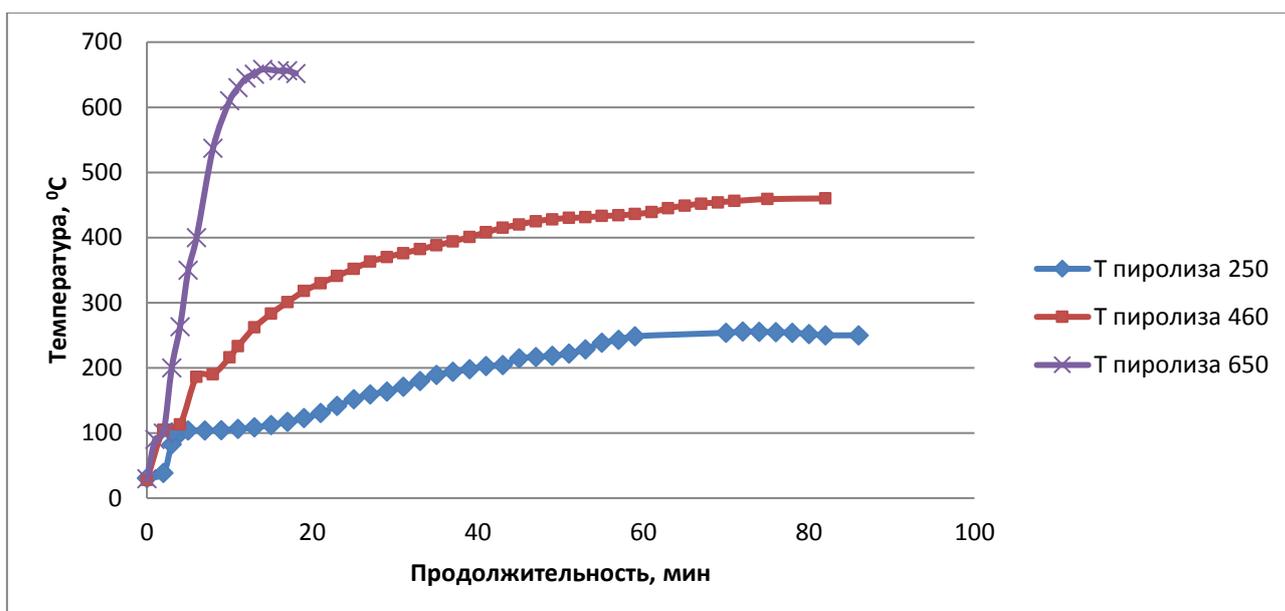


Рисунок 3.12 – Кривые нагрева навески ТКО

На кривых нагрева до температуры 250 °С и 450 °С четко наблюдаются участки, соответствующие фазовым превращениям 100-110 °С и 180 – 200 °С предполагается, соответственно, сушка и плавление компонентов ТКО.

Результаты (Рисунок 3.13) показали, что независимо от различной скорости нагрева выход продуктов линейно зависит от конечной температуры пиролиза, что подтверждает результаты исследований кинетики выхода летучих из компонентов ТКО. Деструкция материалов происходит быстро, то есть кинетическая стадия не является лимитирующей стадией процесса, определяющей глубину пиролиза. Влияние скорости отразилось на качестве жидкого конденсата: если при температуре 250 °С и 450 °С конденсат представлял водорастворимые фракции углеводородов с незначительным количеством твердых парафинов, то при скоростном пиролизе менее 10 % конденсата представлялось жидкой фазой, состоящей из воды и углеводородов, остальная часть – твердыми воскоподобными парафинами.

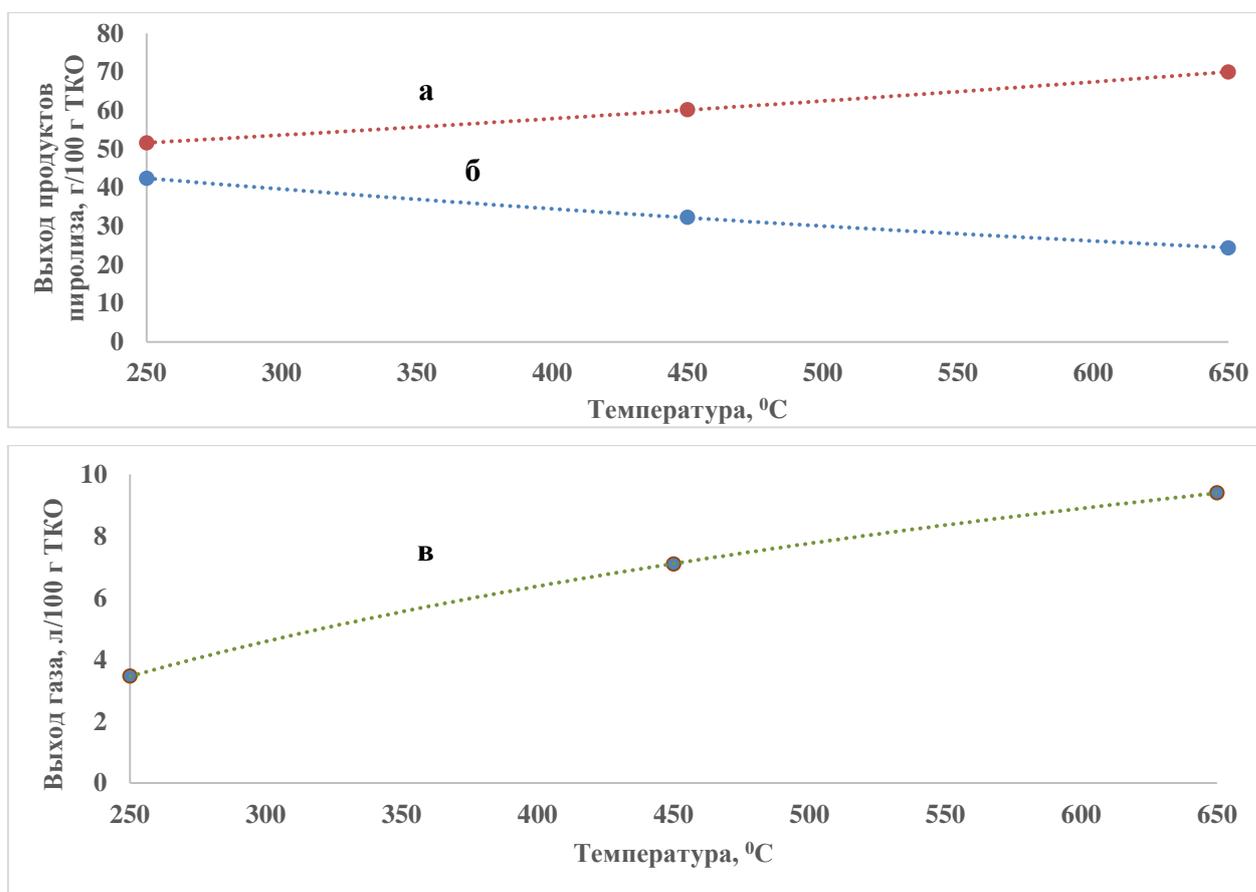


Рисунок 3.13 - Выход продуктов пиролиза ТКО в зависимости от конечной температуры процесса: а – пироостатка, б- конденсата, в- пиролизного газа

Наиболее важным вопросом исследования являлось определение состава газа с целью оценки его теплоты сгорания, для чего был выполнен хроматографический анализ состава газа с использованием хроматографа «Кристалл 2000М». Анализ проводили на двух колонках – насадочной, заполненной цеолитом СаА, длиной 1 метр, диаметром 3 мм (детектор – по теплопроводности) и капиллярной Zebron (ZB – 1,) длиной 60м, диаметром 0,25мм, производство США (тип детектора – пламенно-ионизационный). Для расчета использовали поправочные коэффициенты по ГОСТ 14920 – 79 [200]. Хроматограммы анализа газа пиролиза при 650 °С представлены для примера на рисунке 3.14. Составы газов и расчетные значения теплоты сгорания – в Таблице 3.2.

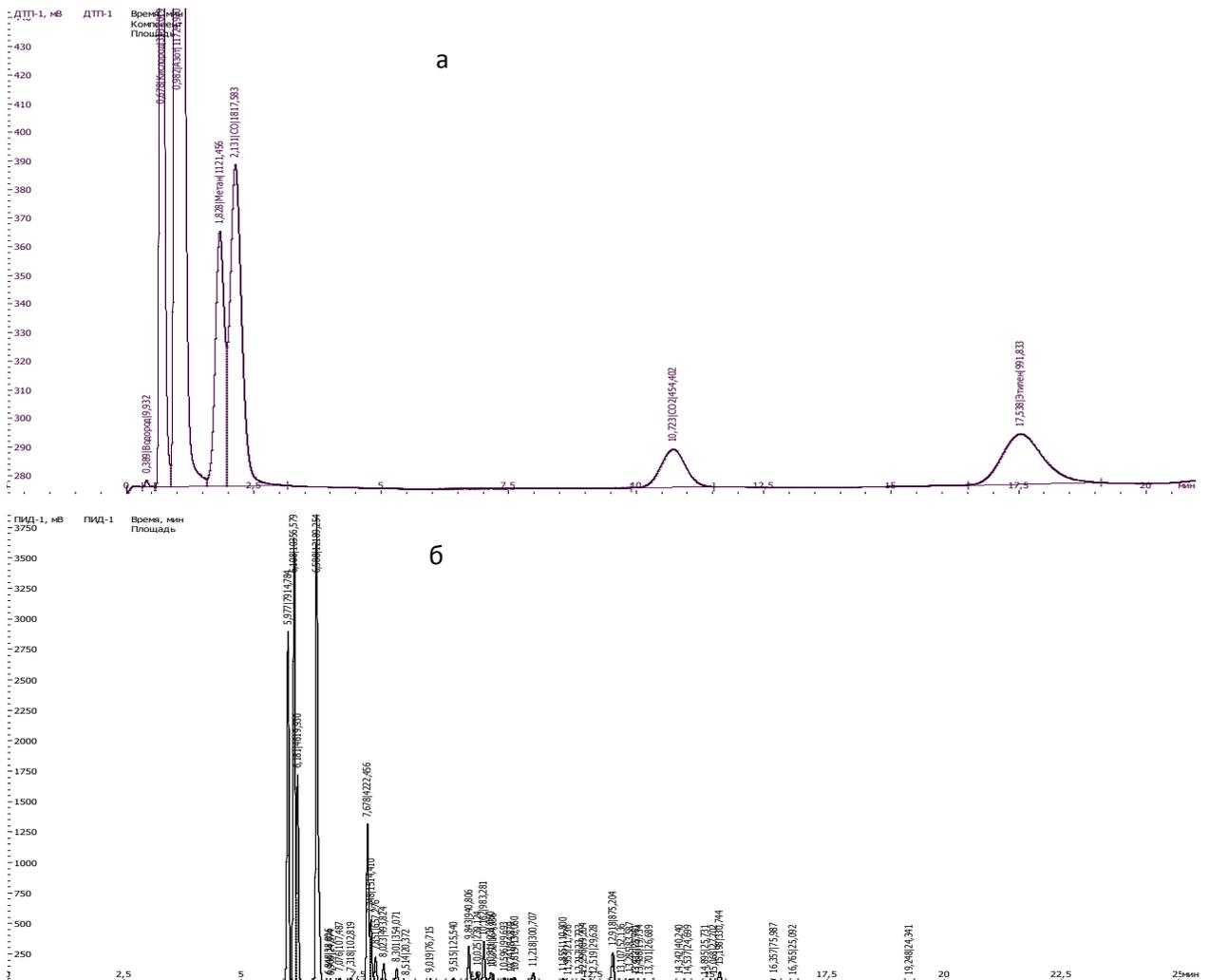


Рисунок 3.14 - Хроматограммы анализа газа: а- насадочная колонка СаА для определения водорода, метана, азота, кислорода, угарного и углекислого газов; б- капиллярная колонка ZB – 1 для определения органических компонентов газа

Таблица 3.2 - Состав и теплота сгорания газа, выделившегося при пиролизе «хвостов» сортировки ТК0 при конечных температурах процесса 250, 450 и 650 °С

№	Компонент газа	Молярная масса, г/моль	Низшая теплота сгорания, кДж/м <sup>3</sup>	Массовая концентрация, % масс, при температуре пиролиза			объемная концентрация, % об., при температуре пиролиза			Низшая теплота сгорания, кДж/м <sup>3</sup>		
				250	450	650	250	450	650	250	450	650
1	Водород	2,020	10820	0,17	0,02	0,29	2,63	0,40	4,46	285	43	483
2	СО	28,000	12640	38,42	9,64	26,06	42,07	11,14	28,57	5318	1408	3612
3	СО <sub>2</sub>	44,000	0	8,51	7,02	8,91	5,93	5,16	6,22	0	0	0
4	Метан	16,000	35850	9,00	13,02	10,83	17,25	26,31	20,78	6183	9431	7449
5	Этилен	28,100	59200	9,80	18,27	14,17	10,70	21,03	15,48	6333	12449	9165
6	Этан	30,100	63850	6,45	10,37	6,32	6,57	11,14	6,45	4196	7112	4117
7	Пропан	44,100	91300	13,25	23,70	16,68	9,21	17,38	11,61	8411	15866	10600
8	Бутан	58,100	118700	0,75	0,29	0,29	0,40	0,16	0,15	472	192	180
9	Пентан	72,200	146200	5,41	9,07	5,78	2,30	4,06	2,46	3360	5937	3592
10	С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub>	86,200	171000	8,00	8,41	10,12	2,85	3,16	3,60	4866	5395	6162
11	бензольные УВ	78,100	140400	0,24	0,18	0,56	0,10	0,08	0,22	134	107	307
Всего		-	-	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	39558	58390	46317
Разбавление воздухом в условиях эксперимента (по данным хроматографии)		-	-	разбавление, кг/кг			разбавление м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>			с учетом разбавления воздухом		
		-	-	7,618	2,933	1,435	5,905	2,273	1,112	6698	25485	41048

Результаты показали, что пирогаз содержит более 50 % углеводов, при чем, как и ожидалось, наибольшее их количество обнаружено в газе пиролиза при 450 °С за счет более высокого содержания в газе метана и его гомологов, что и обеспечило наиболее высокое значение теплоты сгорания (58 МДж/м<sup>3</sup>). Низкотемпературный пиролиз обеспечивает значительное содержание СО.

Серия проведенных экспериментов позволила выбрать следующие условия процесса, которые способствуют более полному выходу летучих веществ: температура 450 °С, скорость нагрева 12–13 °С/мин, продолжительность процесса 23 мин.

Необходимо отметить, что перечень компонентов оставался неизменным при всех условиях пиролиза. Содержание углеводородных компонентов в свою очередь обеспечивает высокую теплоту сгорания газа, однако следует ожидать более низких значений калорийности при проведении процесса на укрупненных установках за счет протекания вторичного пиролиза органических компонентов и увеличения содержания СО и СО<sub>2</sub> в газе.

### **3.3 Исследование продуктов пиролиза полимерных материалов**

При исследовании морфологического состава остаточной части ТКО установлено, что основное количество (более 90%) пластмасс в отходах составляют фракции, которые можно укрупненно 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. Поэтому на следующем этапе работы изучался пиролиз товарных изделий из вышеперечисленных полимеров (ПП, ПНД, ПВД, ПЭТ). Перечисленные полимеры представляют собой главный ресурс в составе ТКО для получения высокоэнергетического пиролизного газа. Выбор изделий контролировался соответствующей международной маркировкой ISO 1043-1:2011.

Для данных видов полимерных изделий было проведено исследование материального баланса пиролиза и состава пиролизного газа после конденсации жидких продуктов. Эксперименты были проведены на лабораторной установке пиролиза (подробно установка описана в главе 3.1). По результатам изучения термической деструкции остаточной части ТКО после сортировке на станции были установлены оптимальные условия проведения процесса: температура 450 °С, скорость нагрева 12–13 °С/мин, продолжительность процесса 23 мин.

В Таблице 3.4 приведены результаты определения выхода продуктов пиролиза полимеров (масса образца – 30 г.). Наибольший выход летучих продуктов обеспечивают материалы на основе полипропилена и полиэтилена низкого давления, но основная часть (более 70 %) переходит в жидкие (воскоподобные) вещества. Полиэтилен высокого давления и полиэтилентерефталат образуют твердый остаток в количестве 40-50%. Однако эти полимеры дают меньший выход жидкой фракции 33-43 % масс, а ПЭТ показал наибольший объем газа 4,75 литра.

Для оценки теплоты сгорания газа был определен его состав (Таблица 3.5) газохроматографическим методом (режим работы хроматографа описан в 3.1).

Таблица 3.4 - Продукты пиролиза полимерных материалов

Полимер	Масса твердого остатка, г	Масса жидких продуктов, г	Объем пиролизного газа, л	Невязка баланса массы без учета газа, %
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	12,546	12,886	0,815	15,27
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	4,36	20,421	3,95	13,91
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	14,886	9,94	4,75	16,73
Полипропилен (ПП)	1,369	21,8	3,375	21,16

Таблица 3.5 – Состав пиролизного газа различных полимерных изделий

Компонент	Изделия из следующих полимеров			
	ПП	ПЭТ	ПВД	ПНД
Водород	0,07	0,06	0,01	0,03
СО <sub>2</sub>	9,92	1,09	0,29	1,40
Метан	0,56	37,06	22,64	5,41
Этилен	6,17	19,66	24,72	13,87
Этан	4,02	5,43	17,90	10,34
Пропан	48,18	10,28	14,02	27,67
Бутан	0,50	4,35	0,10	0,16
Пентан	17,72	6,35	6,08	22,40
Спирты	9,23	2,50	4,29	13,08
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub>	2,58	следы	1,58	3,36
Бензол	следы	13,08	5,46	следы
Гексан	следы	следы	1,10	1,47
Толуол	следы	0,14	следы	следы
С <sub>7</sub> и выше	1,04	следы	1,81	0,81
Всего	100	100	100	100
Теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>	80,3	54	52,6	81

Пиролизный газ полимеров ПП и ПНД имеет теплоту сгорания свыше 80 МДж/м<sup>3</sup>, что почти в 2 раза превышает теплоты сгорания природного газа. Проведенный анализ показал, что более 50% газа составляют предельные углеводороды.

### 3.4 Влияние катализатора на выход продуктов пиролиза RDF

Как отмечалось ранее в главе 1 одним из факторов, смещающим деструкцию в сторону образования газообразных продуктов, является использование каталитически активных материалов. Известно, что доступными катализаторами процесса термической деструкции органической части отходов могут служить некоторые природные алюмосиликаты, обладающие адсорбционными и каталитическими свойствами. Среди прочих доступных глинистых минералов наилучшие сорбционные и каталитические свойства проявляет бентонитовая глина, в состав которой входит минерал монтмориллонит (ММ) [201]. Поэтому в работе в качестве добавки к альтернативному топливу использовали ММ, выделенный из образца бентонитовой глины месторождения «Десятый Хутор» (Хакасия), фракция менее 0,005 мм [201]. Результаты химического анализа ММ представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Химический состав образца бентонитовой глины

Компоненты, % масс			
Fe <sub>общ</sub>	1,83	MnO	0,03
FeO	0,29	S	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	C	0,25
SiO <sub>2</sub>	62,40	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,80	K <sub>2</sub> O	1,78
CaO	2,02	Na <sub>2</sub> O	1,83
MgO	2,14	П.п.п.	9,80
TiO	0,71		

Структура монтмориллонита представляет собой трёхслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (Рисунок 3.15) [202].

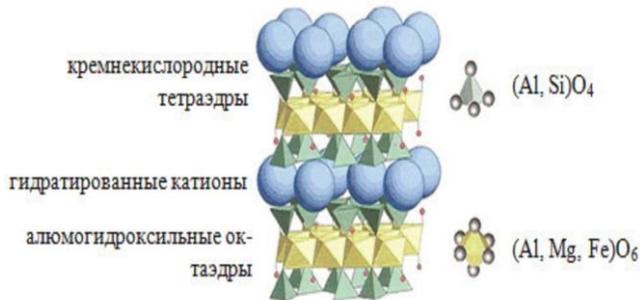


Рисунок 3.15 - Структура монтмориллонита

Характеристики глины (Таблицы 3.7-3.9) получены в ходе анализов, проведенных в специализированных лабораториях: НИИ КМА (г. Губкин), ОАО «Карельский окатыш», ОАО «Михайловский ГОК», ОАО «Воронежгеология», ГОУ ВО «Воронежский университет».

Таблица 3.7 - Гранулометрический состав

Содержание фракций (% масс) следующего размера (мм)						
0,5 - 0,25	0,25 - 0,1	0,1 - 0,05	0,05 - 0,01	0,01 - 0,005	0,005-0,001	менее 0,001
0,08	6,86	17,15	17,64	4,59	7,37	46,31

Таблица 3.8 - Химический состав образца глины

Компоненты, % масс														
$F_{\text{еобщ}}$	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO	MnO	S	C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.л.п.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1,83	0,29	2,29	62,40	16,80	2,02	2,14	0,71	0,03	0,078	0,250	0,179	9,80	1,78	1,83

Таблица 3.9 - Минеральный состав глинистой составляющей (содержание минералов во фракции <0,002 мм по данным рентгенофазового анализа)

Смектит	Каолинит	Хлорит	Кварц
95	5	-	следы

При изучении пиролиза полимерной фракции ТКО количество монтмориллонита в навеске варьировалось от 0 до 10 % масс. Влияние каталитически активной добавки на пиролиз полимерных материалов оценивалось по объему выделившихся продуктов, по величине концентраций углеводородов в газовых смесях и теплоте сгорания горючих газов. Исследования проводились на лабораторной установке, описанной в разделе 3.1 при выбранных условиях. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.10 и на рисунке 3.16.

В результате проведенных экспериментов установлено, что катализатор оказывает различное влияние на состав и количество продуктов пиролиза полимеров. Присутствие катализатора повышает выход непредельных ароматических кислородсодержащих углеводородов, что приводит к увеличению общей теплоты сгорания пиролизного газа.

Также по результатам проведенных исследований можно отметить следующее: выход твердого остатка увеличивается для полипропилена и полиэтилентерефталата, уменьшается для полиэтилена высокого давления и незначительно меняется для полиэтилена низкого давления. Выход смолы увеличивается для полиэтилена высокого давления, а для всех остальных уменьшается. Выход газа увеличивается для всех образцов. Максимальное значение выхода газа наблюдается при дозировке катализатора 3 - 5%.

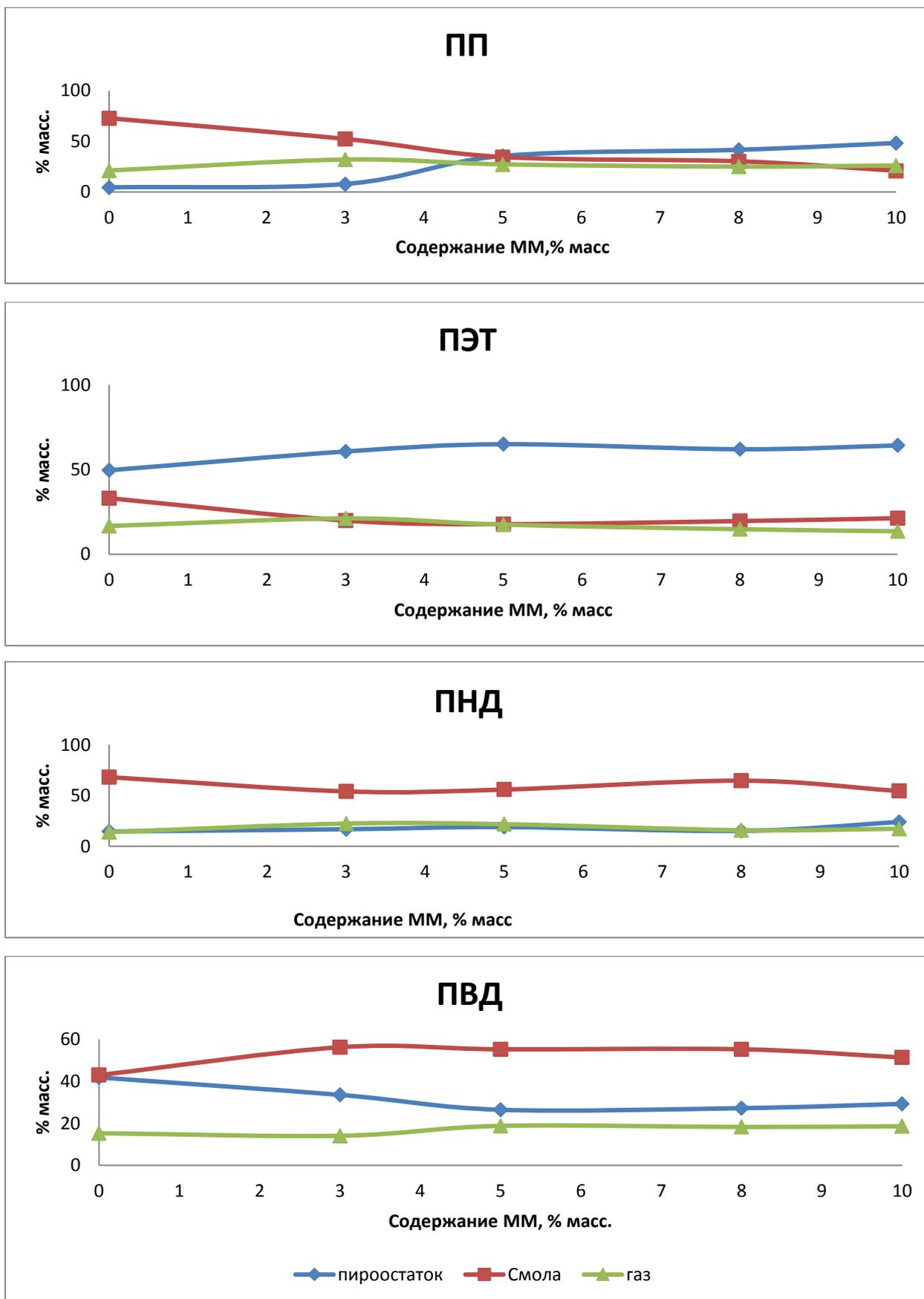


Рисунок 3.16 - Зависимости выхода продуктов пиролиза материалов из различных полимеров от содержания ММ

При анализе полученных результатов было установлено, что при добавлении катализатора меняется состав продуктов пиролиза. Полученные результаты представлены на рисунках 3.17-3.20.

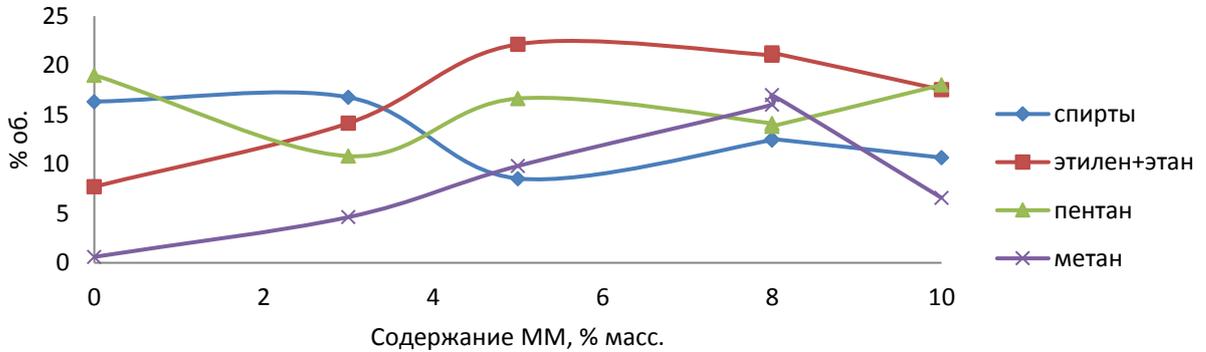


Рисунок 3.17 – Изменение содержания некоторых компонентов газа, выделившегося при пиролизе материалов из ПП от содержания катализатора

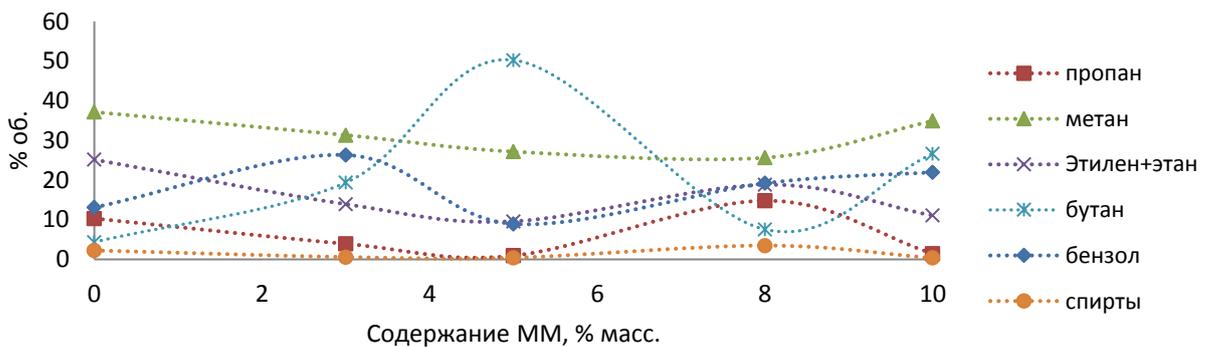


Рисунок 3.18 – Изменение содержания некоторых компонентов газа, выделившегося при пиролизе материалов из ПЭТ от содержания катализатора

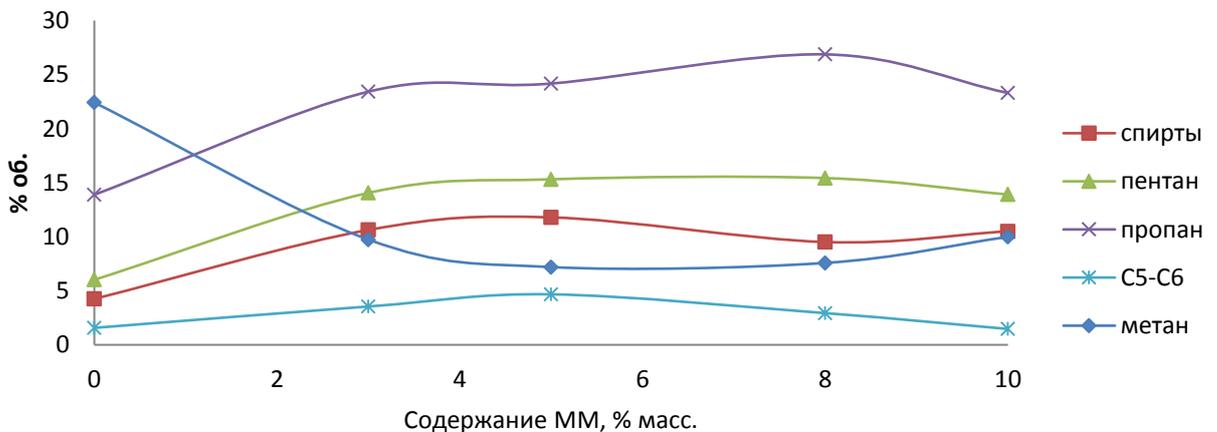


Рисунок 3.19 – Изменение содержания некоторых компонентов газа, выделившегося при пиролизе материалов из ПНД от содержания катализатора

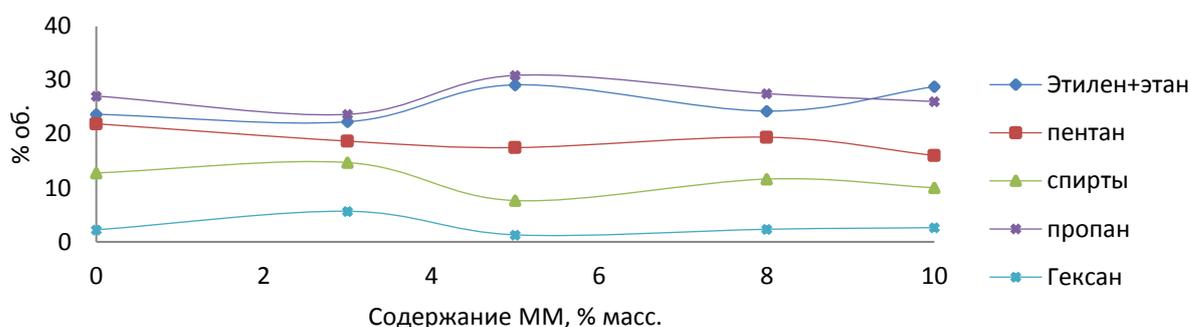


Рисунок 3.20 – Изменение содержания некоторых компонентов газа, выделившегося при пиролизе материалов из ПВД от содержания катализатора

Газохроматографическое определение состава газа позволило проанализировать изменение содержания по следующим компонентам: пропан, метан, этилен + этан, бутан, бензол, спирты, пентан, гексан, соединения  $C_5-C_6$ . Для большинства полимерных фракций наблюдается увеличение непредельных углеводородов, кислородсодержащих компонентов и соединений группы  $C_4$  и выше, что способствует повышению теплоты сгорания пирогаза. Зависимость увеличения этих компонентов проходит через максимум, который соответствует концентрации катализатора 3-5 %.

Анализ расчетного значения низшей теплоты сгорания (Таблица 3.10) позволил определить оптимальную концентрацию катализатора для каждого компонента.

Таблица 3.10 – Теплоты сгорания газов, полученных при пиролизе материалов из полимеров с различной дозировкой катализатора

Пиролизный газ полученный из материалов на основе следующих полимеров	Низшая теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup> при дозировке катализатора, % масс				
	без катал.	3	5	8	10
ПП	80316	74082	86266	70280	81644
ПЭТ	53997	59398	67095	63198	60210
ПНД	59848	73871	78544	74675	72571
ПВД	80984	84748	83351	75678	75737

Для полиэтилена высокого давления оптимальной концентрацией катализатора является 3%, а для всех остальных материалов - 5%. Так как полиэтилен высокого давления обладает наибольшей теплотой сгорания, для дальнейших исследований была выбрана дозировка катализатора 5% масс..

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. Методика эксперимента пиролиза полученных образцов была описана ранее в главе 3.2. Проведен пиролиз каждого образца в трех повторях, результаты (Таблица 3.11) которого показали, что выход твердых продуктов практически одинаков, однако выход газа при добавлении ММ увеличивается с 9 до 15 % за счет уменьшения сконденсировавшихся продуктов.

Таблица 3.11 - Материальный баланс пиролиза топливных брикетов из модельного состава ТКО (температура - 450 °С, скорость нагрева – 12,8 °С/мин, время процесса – 40 мин)

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

Состав газа и расчетная низшая теплота сгорания представлена в Таблице 3.12. Использование ММ приводит к уменьшению содержания метана, но увеличивает содержание этана, пропана, соединений C<sub>5</sub> и выше. Такое изменение состава приводит к повышению низшей теплоты сгорания с 56 до 65 МДж/м<sup>3</sup>, т.е. применение ММ повысило теплоту сгорания на 16 %.

Таблица 3.12 - Состав газа выделившегося в результате термической деструкции топливных брикетов

Компонент газа	Массовая концентрация, % масс		Низшая теплота сгорания компонента с учетом его содержания в газе, кДж/м <sup>3</sup>	
	без добавления ММ	ММ 5%	без добавления ММ	ММ 5%
Водород	0,05	0,04	64	62
СО	1,81	1,25	220	175
СО <sub>2</sub>	0,39	0,61	-	-
Метан	31,15	21,49	18 000	14 945
Этилен	15,12	11,6	8 577	7 583
Этан	10,59	13,45	6 051	8 856
Пропан	16,3	20,38	9 088	13 098
Бутан	3,6	1,48	1 981	936
Пентан	4,08	10,11	2 223	6 352
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub>	2,96	3,8	1 581	2 338
Бензол	2,7	2,18	1 306	1 211
Спирты	9,09	7,92	5830	5 856
Гексан	0,94	1,99	503	1 224
С <sub>7</sub> и выше	1,21	3,71	585	2 073
Всего	100	100	56 013	64711

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.

### Выводы по главе 3

1. Согласно термогравиметрическому анализу полимерные компоненты ТКО практически полностью подвергаются деструкции уже при температуре 500 °С, тогда как целлюлозосодержащие фракции продолжают пиролизываться при более высоких температурах (только выше 700 °С выход газа и углеродистого остатка становится постоянным), также целлюлозосодержащие компоненты имеют более высокую температуру начала деструкции.
2. Исследование влияния температуры и продолжительности нагрева на выход летучих веществ компонентов ТКО показал, что при 300 °С полимерные фракции сохраняют в основном стабильное состояние, потеря массы за счет выхода газов составила 15-20% (и даже менее 5% для упаковочных материалов с металлизированным покрытием). При этом выход летучих не зависит или незначительно зависит от продолжительности процесса.
3. Проведен пиролиз на лабораторной установке компонентов ТКО при температурах: 250 °С, 450 °С, 650 °С. Результаты показали, что независимо от различной скорости нагрева выход продуктов пиролиза линейно зависит от конечной температуры процесса. Жидкая фракция после пиролиза при температурах 250 °С и 450 °С представляла водорастворимые фракции углеводов с незначительным количеством твердых парафинов.
4. Определен состав пирогаза газохроматографическим методом. Газ содержит более 50 % углеводов, наибольшее их количество обнаружено в газе пиролиза при 450 °С за счет более высокого содержания в газе метана и его гомологов, что и обеспечило наиболее высокое значение теплоты сгорания (58 МДж/м<sup>3</sup>) по сравнению с газами, полученными при температурах 250 и 650 °С.
5. Определена оптимальная дозировка алюмосиликатной каталитической добавки к RDF, которая составила 5 %, что приводит к повышению низшей теплоты сгорания с 56 до 65 МДж/м<sup>3</sup> и увеличивает выход пирогаза с 9 до 15 % масс. за счет уменьшения выхода сконденсировавшихся продуктов.

#### **4. Обоснование рекуперации энергии из горючих фракций «хвостов» сортировки ТКО**

Проведенные ранее исследования показали принципиальную возможность использования горючих фракций «хвостов» сортировки ТКО на мусоросортировочной станции г. Липецка в качестве сырья для получения твердого топлива, а также для пиролиза с получением ценных энергетических продуктов (твердого углеродистого остатка, горючего газа и жидких углеводородов) с целью частичной замены традиционных энергоносителей в промышленных печах-реакторах (цементных и металлургических). На стадии предпроектной проработки ожидаемую экономическую эффективность предлагаемых в работе технологий можно оценить только укрупненно, используя для оценки затраты на электроэнергию, содержание полигонов, снижения экологической нагрузки от сокращения площади полигона ТКО. Планируется оснастить технологическую линию мусоросортировочной станции серийным оборудованием.

##### **4.1 Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых технологий переработки «хвостов» сортировки ТКО на примере гор. Липецка**

Как было отмечено в главе 1 настоящей диссертационной работы в Липецкой области работают 3 мусоросортировочные станции общей мощностью 270 тыс. тонн ТКО в год (Таблица 1.8). К 2022 году планируется запустить еще 3 мусоросортировочных станции общей мощностью 255 тыс. тонн отходов в год. В среднем по данным региональных властей на полигон отправляют около 90% по массе исходных ТКО. На Рисунке 4.1 показана общая схема сортировки и материальные потоки на мусоросортировочных станциях Липецкой области.

От общей массы отходов, поступающих на мусоросортировочную станцию 42 % являются источником для изготовления товарного топлива (RDF). Причем только 50% от этой части отходов являются пригодными для

производства RDF топлива по предлагаемой технологии получения топливных брикетов из «хвостов» ТКО, описанной в главе 2. То есть около 21% отходов от общего количества привозимых на станцию ТКО пойдет на изготовление топлива RDF или 42 тыс. тонн в год для станции компании АО «ЭкоПром-Липецк». В дальнейшем это значение использовалось как исходное для технико-экономических расчетов.

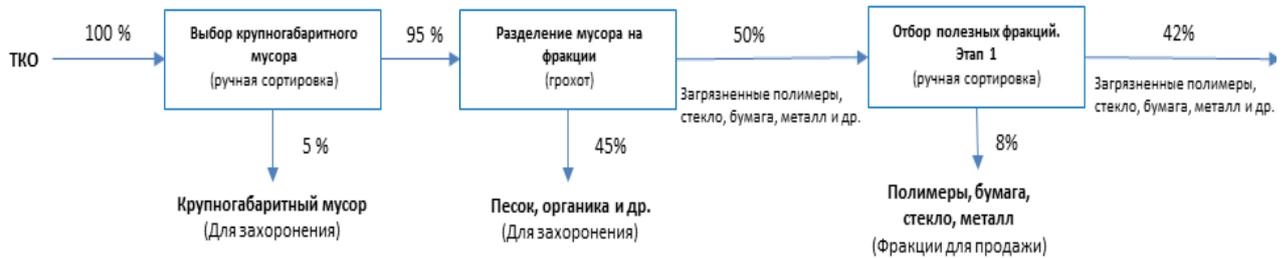


Рисунок 4.1 – Блок-схема действующих мусоросортировочных комплексов Липецкой области.

Основные затраты на обращение с ТКО для регионального оператора ТКО складываются из затрат на транспортировку, сортировку, арендной платы за полигон, экологических платежей за захоронение, рекультивации земли на полигоне, затраты на потребление электроэнергии и другое. На основании этих затрат региональный оператор формирует тариф для населения за переработку ТКО. В Липецкой области утвержден тариф на услугу по обращению с ТКО, который для населения составляет 492,38 руб. за м<sup>3</sup> [203]. В приказе [204] Администрации города утверждены нормативы накопления ТКО в Липецкой области: для многоквартирных домов – 2,04 м<sup>3</sup> ТКО/год на 1 человека, для индивидуальных жилых домов – 3,28 м<sup>3</sup> ТКО/год на 1 человека. Таким образом дооснащение станции ТКО оборудованием по изготовлению топлива RDF позволит увеличить прибыль регионального оператора за счет снижения затрат на транспортировку и захоронение 63 тыс. тонн отходов в год, а также снижения экологических платежей. Это может привести к снижению тарифа за переработку коммунальных отходов для населения области.

Усовершенствование линии сортировки узлом подготовки и производства RDF на станции позволит убрать необходимость прессования «хвостов» ТКО на гидравлическом прессе мощностью 165 кВт. В Таблице 4.1 собраны основные данные из отчётности регионального оператора.

Таблица 4.1 Данные отчётности регионального оператора

Параметр	Единицы измерения	Значение
Затраты на содержание полигона	тыс. руб./год	7292
Затраты электроэнергии на работу пресса		
мощность привода	кВт	165
продолжительность работы в сутки	ч	12
продолжительность работы в год (365 раб. дней)	ч	4380
стоимость электроэнергии	руб./кВт	5,9
Затраты на электроэнергию на работу пресса в год	тыс. руб.	4263,9

Всего затраты на прессование и захоронение 1 тонны «хвостов» ТКО (энергия + полигон) составила 137,5 руб./тонну. Прочие затраты (на транспорт, заработную плату и так далее) не рассматриваются, так как они одинаковые для всех предлагаемых альтернативных технологиях.

**Оборудование, необходимое для дооснащения действующей линии сортировки на станции регионального оператора.**

Согласно описанной в главе 2 схеме получения твердого топлива из ТКО линию сортировки необходимо дополнить следующими операциями: предварительное измельчение фракций «хвостов» ТКО до крупности 50-100 мм, сушка до остаточной влажности 5%, сепарация с целью удаления черных и цветных металлов, воздушная и баллистическая сепарация для удаления негорючих компонентов (камни, стекло, керамика, органика), оптическая сепарация для удаления хлорсодержащих фракций, повторное измельчение до крупности 10 мм и последующее пеллетирование (необходимость последней

стадии зависит от требований и удаленности потребителя товарного топлива). Для реализации этих технологических этапов необходимо дооснастить действующую линию сортировки следующим типовым оборудованием [205], которое представлено в Таблице 4.2. Общая стоимость оборудования

Таблица 4.2 Оборудование для дооснащения действующей мусоросортировочной станции для производства RDF топлива из «хвостов» ТКО производительностью 63 тыс. тонн в год [205]

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Стоимость, млн. руб. с НДС
Предварительный шредер	262	7
Линия сушки	260	15
Электромагнит	5	2,5
Сепаратор цветных металлов	30	11,25
Сепаратор воздушный	25	7,5
Сепаратор баллистический	40	11,25
шредер	440	7
Склад	-	20
Конвейеры	60	4
Итого:	1122	85,5

составит 85,5 млн. руб. (капитальные затраты), общая мощность 1122 кВт.

При анализе рынка производства топливных брикетов из коммунальных отходов в России было выявлено два предприятия, на которых производится топливо в виде «пушонки» (измельченная масса горючих фракций ТКО размером 20-30 мм и влажностью 5-10%) и гранул (ООО «Новый Свет», г. Санкт-Петербург и ООО «ЭкоСити», г. Орёл). Согласно опыту работы этих предприятий, себестоимость производства пеллет из горючих компонентов ТКО составляет примерно 900 руб./тонну, а отпускная цена составляет 2100 руб. за тонну.

Годовой объем выпускаемой продукции при условии полной переработки «хвостов» ТКО – 21 тыс. тонн брикетов с теплотой сгорания 28,63

МДж/кг. Затраты на переработку «хвостов» ТКО в топливные гранулы, брикеты на установке, складываются в том числе из затрат электроэнергии на приводы агрегатов. Так для станции переработки ТКО гор. Липецка дополнительная годовая прибыль от реализации 21 тыс. тонн топливных брикетов составит около 25,2 млн. руб., срок окупаемости оборудования – примерно 4 года.

#### *Низкотемпературный пиролиз*

Годовой объем выпускаемой продукции при условии полной переработки хвостов ТКО:

- газ с ожидаемой теплотой сгорания 30 МДж/м<sup>3</sup> (принимается на 25 % ниже экспериментально определенной из-за вторичного пиролиза продуктов в условиях реальной крупногабаритной печи, разбавленных инертными газами)

- 2335 т или 3200,3 тыс. м<sup>3</sup>

- пироостаток 25%-ной зольности с расчетной теплотой сгорания 25 МДж/кг – 7542,4 т;

- смесь жидких углеводородов, теплота сгорания которых рассчитана по декану (так как при данных условиях наиболее вероятно образование предельных углеводородов) - 47 МДж /кг – 2335 т;

- Затраты на сушку ТКО с 40 % влажностью (сушку предполагается производить за счет сжигания смеси углеводородов и пирококса):

- на нагрев, испарение **9340 т** влаги ТКО, необходимо тепла, МДж **25,0·10<sup>6</sup>**. При полном сжигании:

- смеси жидких углеводородов выделяется тепла, МДж -109749700,

- пироостатка выделяется тепла, МДж -188559325,

- всего выделяется тепла, МДж - 298,0 x 10<sup>6</sup>.

Полученная величина тепловыделения значительно превышает необходимые затраты и обеспечит компенсацию потерь. При проведении последующего пиролиза 21 тыс. т сухого ТКО необходимо учитывать эффективную теплоту процесса пиролиза, которая выделяется в результате термического разложения органической части ТКО Она составляет 5872

кДж/кг, что при рассматриваемом количестве ТКО позволит сэкономить 82272592 МДж тепла.

Единовременные затраты(стоимость оборудования):конвейер, подающий (2,5 кВт)	-1,80 млн. руб.
Пиролизная установка ретортного типа со шнеком (2,7 кВт)	-5,40млн. руб.
выносная топка(1,5 кВт)	-1,50 млн. руб.
блок очистки пиролизного газа (10,0 кВт)	- 3,50 млн. руб.
металлоконструкции	-0,30 млн. руб.

При работе печи в составе установки пиролиза производительностью 1,0 т/ч единовременные затраты на оборудование в пересчете на тонну перерабатываемых ТБО составят - 947,00 руб./т, затраты на электроэнергию – 91,85 руб./т.

Таким образом, внедрение этой технологии за счет экономии электроэнергии и отказа от полигонов, по приблизительной оценке, позволит сократить расходы на утилизацию ТКО на 374,85 руб./т или для г. Липецка 8,75млн. руб./год. Кроме того, применительно к разработанной установке пиролиза для переработки 21000 т ТКО г. Липецка, необходимо затратить  $137,0 \times 10^6$  МДж тепла путем сжигания 4670 т у.т. из ТКО в виде пирогаза из расчета 200 кг у. т./т. Оставшиеся 5490 т у.т. из ТКО в виде пирогаза можно направить на сжигание в цементных печах, что позволит снизить затраты на природный газ на ( $4804 \text{ тыс. м}^3 \times 2620 \text{ руб./}1000 \text{ м}^3$ ) равно 12586,5 тыс. руб. без НДС.

Результаты расчетов показывают, что обе технологии использования энергетического потенциала ТКО позволяют: во-первых, снизить более чем в два раза затраты на утилизацию «хвостов» ТКО; во-вторых, получить экономию средств от замены природного газа пиролизным или топливными брикетами 539-1050 руб./т перерабатываемых отходов. Выбор технологии использования энергетического потенциала ТКО необходимо производить из конкретных условий, так как обе имеют достоинства и недостатки. Пиролиз

ТКО обеспечивает получение газового топлива, что не потребует внесения существенных конструктивных изменений в действующие установки получения цементного клинкера, однако эта технология подразумевает строительство установки пиролиза в непосредственной близости от цементного завода, что повышает негативное воздействие на окружающую среду данного предприятия. Получение топливных брикетов представляется более выгодным по экономическим показателям и с точки зрения экологической безопасности, однако использование твердого топлива в действующих печах требует разработки способа предподготовки (например, измельчения до состояния пылевидного топлива) и подачи в горячую зону печи.

#### **4.2 Моделирование процесса пиролиза RDF**

Для оценки ожидаемого качественного и количественного состава продуктов пиролиза RDF была получена модель в программном комплексе ChemCad 7.1, которая позволяет моделировать различные химико-технологические процессы.

На первом шаге работы в среде ChemCad необходимо определение всех химических соединений, участвующих в процессе. Были заданы индивидуальные вещества, которые составляют потоки: C, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Термодинамические свойства этих соединений рассчитывались с использованием базы данных ChemCad. Исходное топливо (RDF) задавалось как псевдокомпонент, состоящий из атомов углерода, водорода, кислорода и азота согласно элементному составу [206]. Элементами с малым содержанием в топливе (сера, хлор) в данной модели пренебрегали

В среде ChemCad нельзя использовать какой-либо модуль, в котором протекает несколько процессов (теплообмен, смешение и химическая реакция), поэтому в модели для описания пиролизной установки использовали несколько аппаратов, связанных между собой потоками. Схема модели процесса пиролиза RDF показана на Рисунке 4.2.

Схема включает в себя семь аппаратов:

1. Реактор, где протекают химические реакции процесса пиролиза (5);
2. Реактор, где протекают химические реакции процесса горения твердого остатка (2);
3. Смеситель, для смешения потоков твердого остатка и воздуха (1);
4. Теплообменник, который используется для моделирования конвективной камеры печи пиролиза и нагрева исходного сырья (4);
5. Холодильник для охлаждения потока продуктов реакции (7);
6. Сепаратор, в которой реализуется разделение потока на твердый остаток, жидкий конденсат и газообразные продукты (8);
7. Также в схеме имеют два контроллера (3) и (9), которые позволяют рассчитать необходимое количество воздуха на полное сгорание твердого остатка после пиролиза и расход топлива соответственно.

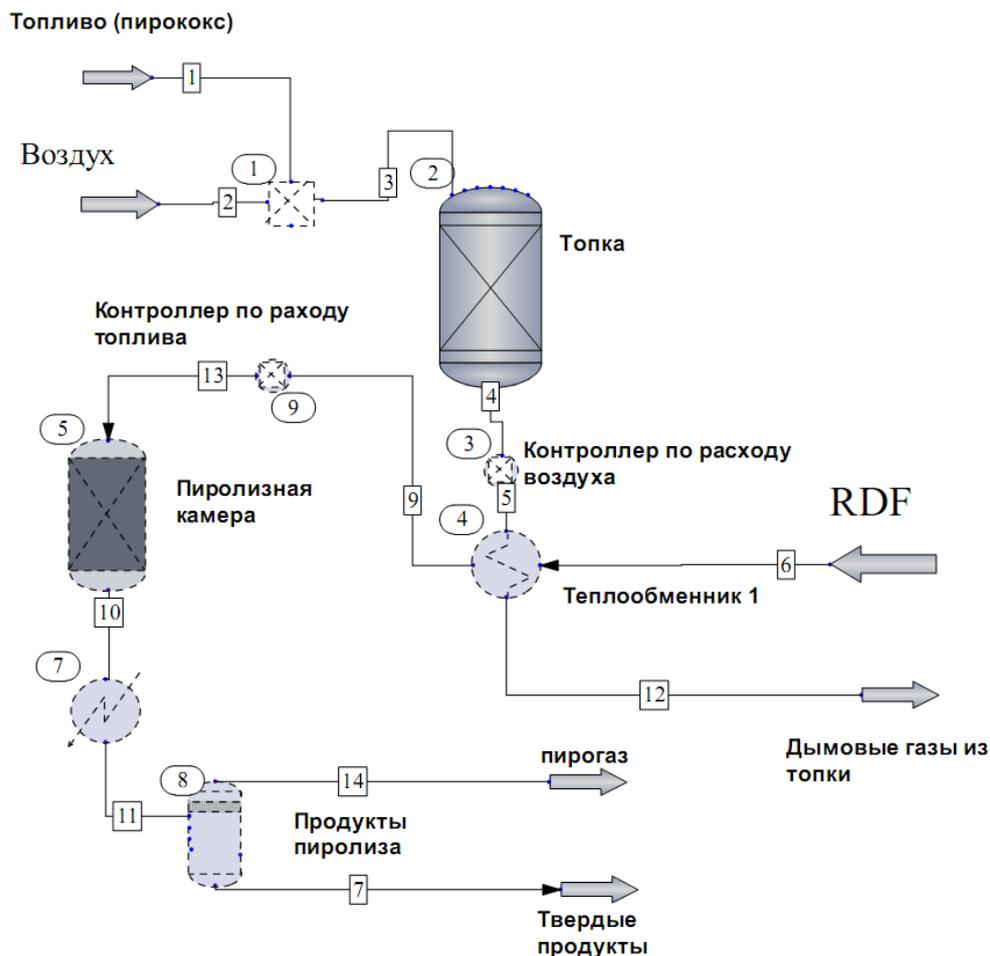
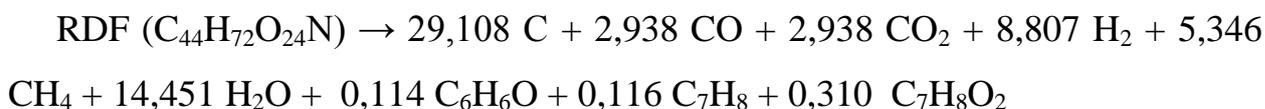


Рисунок 4.2 Схема компьютерной модели процесса пиролиза RDF в программном комплексе ChemCad.

В результате печь пиролиза моделировалась группой аппаратов (4, 5, 7). При моделировании процесса использовалось следующее стехиометрическое соотношения реакции термодеструкции RDF топлива [206]:



После построения схемы были заданы основные расчетные параметры модели (единицы измерений, модели теплофизических расчетов).

Входные данные модели.

RDF топливо поступает в реактор при температуре 25 °C и все оборудование работает при атмосферном давлении. Массовый расход воздуха для сжигания пироостатка рассчитывали с учетом коэффициента избытка воздуха  $\alpha=1,7$ . В данной модели использовался UNIFAC в качестве основного метода расчета термодинамического равновесия в системе.

Список компонентов, участвовавших в схеме моделирования и параметры входного потока показаны на Рисунке 4.3.

The image shows two overlapping windows from a software application. The left window, titled 'Selected Components:', contains a table with three columns: 'Name', 'CAS', and 'Last Modifi...'. The right window, titled 'Edit Streams', contains a form for configuring stream parameters.

Selected Components:		
Name	CAS	Last Modifi...
Hydrogen	1333-7...	07/01/16 ...
Oxygen	7782-4...	07/01/16 ...
Carbon Dioxide	124-38-9	07/01/16 ...
Carbon Monoxide	630-08-0	07/01/16 ...
Nitrogen	7727-3...	07/01/16 ...
Argon	7440-3...	07/01/16 ...
Methane	74-82-8	07/01/16 ...
Propane	74-98-6	07/01/16 ...
N-Butane	106-97-8	07/01/16 ...
N-Pentane	109-66-0	07/01/16 ...
Ethane	74-84-0	07/01/16 ...
Water	7732-1...	07/01/16 ...
Carbon	7440-4...	07/01/16 ...
biomass		01/16/17 ...
Hexane	110-54-3	07/01/16 ...
Benzene	71-43-2	07/01/16 ...
Heptane	142-82-5	07/01/16 ...
RDF4		06/04/19 ...

Edit Streams			
Flash		Cancel	
Stream No.	6		
Stream Name			
Temp C	25		
Pres atm	1		
Vapor Fraction	0		
Enthalpy MJ/h	-148400.7		
Total flow	16000		
Total flow unit	kg/h		
Comp unit	weight %		
Hydrogen	0		
Oxygen	0		
Carbon Dioxide	0		
Carbon Monoxide	0		
Nitrogen	0		
Argon	0		
Methane	0		
Propane	0		

Рисунок 4.3 – Список компонентов и входные потоки модели

Также в модели использовался псевдокомпонент с условным обозначением RDF, который представляет исходное альтернативное топливо. Указанные характеристики псевдокомпонента показаны на Рисунке 4.4.

Physical Properties for RDF4

Formula: C44H72O24			
Molecular Weight	:	985.045	
Critical Temperature	:	2505.183	C
Critical Pressure	:	544.368	atm
Critical Volume	:	0	m <sup>3</sup> /kmol
Melting point	:	0	C
Normal boiling point	:	0	C
Solid heat of formation	:	-9275.044	kJ/kg
Solid Gibbs of formation	:	2361.323	kJ/kg
Acentric factor	:	0	
Solubility parameter	:	0	(J/m <sup>3</sup> ) <sup>**0.5</sup>
Dipole moment	:	0	C.m
Radius of Gyration	:	0	m

Рисунок 4.4 - Характеристика псевдокомпонента RDF

Для моделирования сепаратора использовался модуль Multipurpose Flach (FLAS). При моделировании процесса сжигания топлива с получением энергии для обогрева пиролизной установки использовался модуль Equilibrium Reactor (EREA) (Рисунок 4.5). С целью расчета количества тепла от дымовых газов сгорания топлива необходимого для нагрева реактора пиролиза до температуры 450 °С, реактор (5) с теплообменником (4) дымового газа был соединен, как показано на схеме (Рисунок 4.1). Теплообменники 4 и 7 представлены модулями Heat Exchanger (HTXR) с двумя и одним входными потоками соответственно.

#### Выходные потоки.

В данной компьютерной модели выход пиролиза при 450 °С считался на основе ранее проведенных исследований материального баланса процесса (глава 3). Расчет производился на реактор производительностью 16 т/ч сухой массы RDF при 450 °С. На выходе получили следующие значения: 11,2 т/ч твердого остатка, 2,6 т/ч пиролизных газов и 2,2 т/ч жидких компонентов.

Адиабатическая температура дымовых газов после использования их энергии для подогрева реактора снизилась до 308 °С, что указывает на то, что

дымовые газы теоретически содержат достаточно энергии, чтобы покрыть потребность процесса в тепле; также есть некоторый резерв на покрытие возможных тепловых потерь.

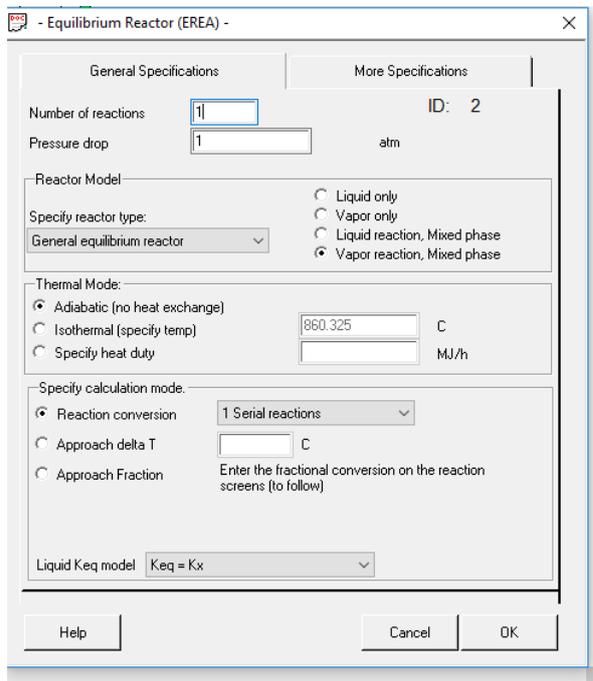


Рисунок 4.5 - Конфигурация модуля Equilibrium Reactor

Модель может быть использована для оценки ожидаемого качественного и количественного состава продуктов пиролиза RDF. В модель были включены литературные и экспериментальные данные. Гибкость модели позволяет оценить, как изменяется количество и состав продуктов пиролиза при изменении состава альтернативного топлива. Также модель позволяет рассчитать количество теплоты необходимое на поддержание заданной температуры в пиролизной камере.

### 4.3 Расчет показателей RDF на основе морфологического состава «хвостов» ТКО

Одна из проблем с которой сталкиваются предприятия, занимающиеся переработкой ТКО – это нестабильность морфологического состава сырья, которая ведет к нестабильности свойств товарного топлива. Для оценки некоторых свойств RDF была написана программа на языке Python, которая позволяет рассчитать средний элементный состав, теплоту сгорания и

характеристики горения топлива на основе морфологического состава «хвостов» ТКО.

Исходными данными является морфологический состав «хвостов» ТКО, выраженный в процентах от исходной массы отходов. В основу программы были взяты усредненные данные о морфологическом составе ТКО предоставленные региональным оператором по обращению с ТКО в г. Липецке. Химический состав отдельных компонентов топлива представлен в расчете как результат усреднения данных из различных литературных источников [207-211] (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Диапазон значений элементного состава фракций ТКО [207-211]

Вид ТКО	Содержание элементов, % масс					Зольность, %
	C	H	O	N	S	
Пластик	55-67,5	7-10,2	17,5-33,4	0-0,9	0-0,3	5-12,2
Бумага, картон	27,7-40,7	3,7-5,6	26,3-41,2	0,1-0,3	0,1-0,2	5-15,0
Текстиль	40-50	4-5,9	23-38	2,9-4	0,1	8-12,4
Дерево	39,5-41	4,7-5,1	34-45	0,1-0,6	0-0,1	1,5-6
Металл	0	0	0	0	0	100
Прочее	4,4-10	0,1-2	2-5,4	0-0,4	0	70-100

На Рисунке 4.6 показана блок схема программы и основные формулы для расчета.

Код программы на языке Python имеет следующий вид:

```
x1 = float (input('Введите морфологический состав для пластика: '))
x2 = float (input('Введите морфологический состав для бумаги, картона: '))
x3 = float (input('Введите морфологический состав для текстиля: '))
x4 = float (input('Введите морфологический состав для древесины: '))
x5 = float (input('Введите морфологический состав для металла: '))
x6 = float (input('Введите морфологический состав для прочего: '))
yC = 0.611*x1+0.407*x2+0.45*x3+0.405*x4+0*x5+0.062*x6
yH = 0.076*x1+0.037*x2+0.049*x3+0.051*x4+0*x5+0.009*x6
```



Рисунок 4.6 - Блок-схема программы расчета свойств RDF на основе морфологического состава «хвостов» ТКО

$$yO = 0.175 * x1 + 0.382 * x2 + 0.326 * x3 + 0.432 * x4 + 0 * x5 + 0.027 * x6$$

$$yN = 0.005 * x1 + 0.0016 * x2 + 0.034 * x3 + 0.05 * x4 + 0 * x5 + 0.002 * x6$$

$$yS = 0.003 * x1 + 0.0014 * x2 + 0.001 * x3 + 0.001 * x4 + 0 * x5 + 0 * x6$$

$$yZ = 0.11 * x1 + 0.121 * x2 + 0.08 * x3 + 0.046 * x4 + 1 * x5 + 0.855 * x6$$

$$yV = 0.02 * x1 + 0.05 * x2 + 0.06 * x3 + 0.06 * x4 + 0 * x5 + 0.045 * x6$$

$$yT = 0.339 * yC + 1.025 * yH + 0.1085 * yS - 0.1085 * yO - 0.025 * yV$$

print('Расчет элементного состава и низшей теплоты сгорания ТКО:')

print('Общее содержание углерода в ТКО', round (yC,2),'%')

print('Общее содержание водорода в ТКО', round (yH,2),'%')

print('Общее содержание кислорода в ТКО', round (yO,2),'%')

print('Общее содержание азота в ТКО', round (yN,2),'%')

print('Общее содержание серы в ТКО', round (yS,2),'%')

print('Общее содержание золы в ТКО', round (yZ,2),'%')

print('Общее содержание влаги в ТКО', round (yV,2),'%')

print('Низшая теплота сгорания ТКО', round (yT,2),'МДж/кг')

Результатом расчета является: элементный состав топлива, зольность, влажность и теплота сгорания RDF. Пример расчета показан на Рисунке 4.7.

```
Введите морфологический состав для пластика:
29
Введите морфологический состав для бумаги, картона:
27
Введите морфологический состав для текстиля:
16
Введите морфологический состав для древесины:
9
Введите морфологический состав для металла:
2
Введите морфологический состав для прочего:
17
Расчет элементного состава и низшей теплоты сгорания ТКО:
Общее содержание углерода в ТКО 40.61 %
Общее содержание водорода в ТКО 4.6 %
Общее содержание кислорода в ТКО 24.95 %
Общее содержание азота в ТКО 1.22 %
Общее содержание серы в ТКО 0.15 %
Общее содержание золы в ТКО 24.69 %
Общее содержание влаги в ТКО 4.2 %
Низшая теплота сгорания ТКО 15.68 МДж/кг
```

Рисунок 4.7 - Пример расчета элементного состава, зольности, влажности и теплоты сгорания RDF на основе морфологического состава.

Данная программа может быть использована для оценки свойств альтернативного топлива из отходов на основе среднего морфологического состава ТКО. По итогам этого этапа работы было получено Свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ №2021617278 «Программа расчета элементного состава «хвостов» ТКО на основе морфологического состава» от 13 мая 2021 г.

**Выводы по главе 4**

1. Около 21% отходов от общего количества привозимых на станцию ТКО пойдет на изготовление топлива RDF или 42 тыс. тонн в год для города Липецка.
2. Для производства RDF топлива из «хвостов» сортировки ТКО необходимо дооснастить действующую мусоросортировочную станцию следующим оборудованием: предварительный шредер, линия сушки, электромагнит, сепаратор цветных металлов, сепаратор воздушный, сепаратор баллистический, шредер, склад, конвейеры. Общая мощность оборудования составит 1,1 МВт, а стоимость - 85,5 млн. руб.
3. 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.
4. Внедрение технологии пиролиза горючих фракций «хвостов» ТКО за счет экономии электроэнергии и отказа от полигонов, по приблизительной оценке, позволит сократить расходы на утилизацию ТКО на 374,85 руб./т или для г. Липецка 8,75млн. руб./год. Использование тепла от сжигания пиролизного газа позволит снизить затраты на природный газ для цементной печи на 4804 тыс. м<sup>3</sup> или 12,5 тыс. руб. без НДС.
5. Разработана компьютерная модель процесса пиролиза RDF топлива в среде ChemCad, которая позволяет оценить изменение состава и количества продуктов пиролиза при варьировании элементного состава исходного топлива. Проведенные расчеты на модели показали, что дымовые газы от сжигания пироостатка теоретически содержат достаточно энергии, чтобы покрыть потребность процесса в тепле.
6. Для оценки некоторых свойств RDF была написана программа на языке Python, которая позволяет рассчитать средний элементный состав, теплоту сгорания и характеристики горения топлива на основе морфологического состава «хвостов» ТКО.

## Заключение

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/м<sup>3</sup>. 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/м<sup>3</sup> 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.

8. Установлена низкая эффективность действующего механизма обращения с ТКО в выборе оптимальной технологии переработки, сложившегося в настоящее время в Липецкой области. По результатам проведенных исследований предложена и апробирована технология производства RDF из остаточной части ТКО после мусоросортировочной станции. Проанализирована возможность применения высококалорийного газа пиролиза, как альтернативного топлива для обогрева печей обжига цементного клинкера.

### Список литературы

01. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: официальный сайт. - Москва, 2020 - URL: [https://www.mnr.gov.ru/docs/2020\\_god/prezentatsiya\\_otchetov\\_po\\_planu\\_deyatelnosti\\_2020\\_i\\_publichnoy\\_deklaratsii\\_2020](https://www.mnr.gov.ru/docs/2020_god/prezentatsiya_otchetov_po_planu_deyatelnosti_2020_i_publichnoy_deklaratsii_2020) (дата обращения: 20.11.2020).
02. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: Федеральный закон N 89-ФЗ от 24.06.1998 (последняя редакция): [принят Государственной Думой 22 мая 1998 года; одобрен Советом Федерации 10 июня 1998 г.]. – Москва, Кремль, 1998 г.
03. Российская Федерация. Законы. Об обращении с твердыми коммунальными отходами и внесении изменения в постановление Правительства Российской Федерации от 25 августа 2008 г. N 641. Постановление Правительства РФ № 1156 от 12.11.2016 (ред. от 18.03.2021): [утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 12 ноября 2016 г.]: - Москва, Кремль, 2021 г.
04. Российская Федерация. Законы. Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года. Распоряжение Правительства РФ № 84-р от 25.01.2018: [утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации 25 января 2018 г.]: - Москва, Кремль, 2018 г.
05. Концепция управления твердыми бытовыми отходами: учеб. пособие / Шубов Л. Я., Голубин А. К., Девяткин В. В., Погадаев С. В.; - Москва: ГУ НИЦПУРО, 2000. – 72 с. - ISBN 978-5-9916-4155-5.
06. Biochar and pyrolytic gas properties from pyrolysis of simulated municipal solid waste (MSW) under pyrolytic gas atmosphere / Yan M., Zhang S., Wibowo H., Grisdanurak N., Cai Y., Zhou X., Kanchanatip E., Antoni. //

- Waste Disposal Sustain. Energy - 2020. – Vol. 2.- P. 37–46. – DOI 10.1007/s42768-019-00030-y.
07. Ashani, P.N. Biobutanol production from municipal solid waste: Technical and economic analysis / P.N. Ashani, M. Shafiei, K. Karimi // *Bioresource Technology* – 2020. – Vol. 308. – P. 123267. - DOI 10.1016/j.biortech.2020.123267.
  08. Hydrothermal liquefaction of biogenic municipal solid waste under reduced H<sub>2</sub> atmosphere for biocrude and biochemicals in biorefinery format / R. Katakojwala, H. Kopperi, S. Kumar, S.V. Mohan // *Bioresource Technology* – 2020. – Vol. 310 –P. 123369. - DOI 10.1016/j.biortech.2020.12336.
  09. Mohan, V.S. Urban biocycles-closing metabolic loops for resilient and regenerative ecosystems: A perspective / V.S. Mohan, K. Amulya, J.A. Modestra // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 306. – P. 123098. – DOI 10.1016/j.biortech.2020.123098.
  10. Priyadarshini, P. Circular economy practices within energy and waste management sectors of India: A meta-analysis / P. Priyadarshini, P.C. Abhilash // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 304. – P. 123018. – DOI 10.1016/j.biortech.2020.123018.
  11. Advances in the thermo-chemical production of hydrogen from biomass and residual wastes: Summary of recent techno-economic analyses / M. Shahabuddin, B.B. Krishna, T. Bhaskar, G. Perkins // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 299. – P. 122557. – DOI 10.1016/j.biortech.2019.122557.
  12. Ebrahimian, F. Efficient biohydrogen and advanced biofuel coproduction from municipal solid waste through a clean process / F. Ebrahimian, K. Karimi // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 300. – P. 122656. – DOI 10.1016/j.biortech.2019.122656.
  13. Catalytic co-pyrolysis behaviors, product characteristics and kinetics of rural solid waste and *Chlorella vulgaris* / F. Tang, Z. Yu, Y. Li [and others] //

- Bioresource Technology. – 2020. – Vol. 299. – P. 122636. – DOI 10.1016/j.biortech.2019.122636.
14. Effects of various additives on the pyrolysis characteristics of municipal solid waste / Q. Song, H.Y. Zhao, W.L. Xing [and others] // Waste Management. – 2018. – Vol. 78. – P. 621–629. – DOI 10.1016/j.wasman.2018.06.033.
  15. Effects of additives on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge by using thermogravimetric analysis / S. Fang, Z. Yu, Y. Lin [and others] // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 209. – P. 265–272. – DOI 10.1016/j.biortech.2016.03.027.
  16. Ultrasonic pretreatment effects on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge through orthogonal test / S. Fang, W. Gu, L. Chen [and others] // Bioresource Technology. – 2018. – Vol. 258. – P. 5–11. – DOI 10.1016/j.biortech.2018.02.120.
  17. A study on microwave-assisted fast co-pyrolysis of chlorella and tire in the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres / S. Fang, W. Gu, M. Dai [and others] // Bioresource Technology. – 2018. – Vol. 250. – P. 821–827. – DOI 10.1016/j.biortech.2017.11.080.
  18. Analysis of catalytic pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge using TG-FTIR, Py-GC/MS and DAEM (distributed activation energy model) / S. Fang, Z. Yu, X. Ma [and others] // Energy. – 2018. – Vol. 143. – P. 517–532. – DOI 10.1016/j.wasman.2019.10.054.
  19. Interactive effect of the sorted components of solid recovered fuel manufactured from municipal solid waste by thermogravimetric and kinetic analysis / L. Wu, X. Jiang, G. Lv [and others] // Waste Management. – 2020. – Vol. 102. – P. 270–280. – DOI 10.1016/j.wasman.2019.10.054.
  20. Comparison of the combustion characteristics and kinetic study of coal, municipal solid waste, and refuse-derived fuel: Model-fitting methods / M. Azam, S.S. Jahromy, W. Raza [and others] // Energy Science and Engineering. – 2019. – Vol. 7. – P. 2646–2657. – DOI 10.1002/ese3.450.

21. Sfakiotakis, S. Study of co-pyrolysis of olive kernel with waste biomass using TGA/DTG/MS / S. Sfakiotakis, D. Vamvuka // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 670. – P. 44–54. – DOI 10.1016/j.tca.2018.10.006.
22. Intermediate pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste and rheological study of the pyrolysis oil for potential use as bio-bitumen / Y. Yang, Y. Zhang, E. Omairey [and others] // *Journal Of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 187. – P. 390–399. – DOI 10.1016/j.jclepro.2018.03.205.
23. Evaluation of gaseous emissions from thermal conversion of a mixture of solid municipal waste and wood chips in a pilot-scale heat generator / da Silva Filho V.F., Batistella L., Alves J.L.F. [and others] // *Renewable Energy*. – 2019. – Vol. 141. – P. 402–410. – DOI 10.1016/j.renene.2019.04.032.
24. Thermal-catalytic cracking of real MSW into bio-crude oil / I.M. Gandidi, M.D. Susila, A. Mustofa, N.A. Pambudi // *Journal of The Energy Institute*. – 2018. – Vol. 91. – P. 304–310. – DOI 10.1016/J.JOEI.2016.11.005.
25. Систер, В.Г. Современные технологии обезвреживания и утилизации ТБО / В.Г. Систер ; под ред. А.Н. Мирный. – Москва : Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, 2003. – 303 с. : ил., табл.
26. Watson, D. Municipal Waste Management in the United Kingdom / D. Watson ; EEA project manager Almut Reiche ETC/SCP. – 2013. – February [№ 2]. – 21 p. – URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/managing-municipal-solid-waste/united-kingdom-municipal-waste-management> (дата обращения: 04.02.2022).
27. Методика исследования свойств твердых отходов / Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова. – Москва : Стройиздат, 1970. – 144 с.
28. ПНД Ф 16.3.55-08 «Количественный химический анализ почв. Твердые бытовые отходы. Определение морфологического состава гравиметрическим методом / Федеральная служба по экологическому,

- технологическому и атомному надзору ; Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – Москва : [Б.и.], 2008. – 9 с.
29. Сотнезов, А.В. Морфологический состав твердых коммунальных отходов / А.В. Сотнезов, В.А. Зайцев, Н.П. Тарасова // Безопасность в техносфере. – 2015. – № 4 (июль–август). – С. 10–15. – DOI 10.12737/14429.
  30. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов : учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.Г. Однодолько [и др.]. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2015 – 188 с.
  31. Solid Waste as a Renewable Source of Energy : A Comparative Study on Thermal and Kinetic Behavior of Three Organic Solid Wastes / A.K. Vuppaladadiyam, M. Zhao, M.Z. Memon [and others] // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 33 (5). – P. 4378–4388. – DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b00661.
  32. Thermal degradation of food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS : Pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis / X. Ming, F. Xu, Y. Jiang [and others] // Journal Of Cleaner Production. – 2019. – Octobe. – DOI 10.1016/j.jclepro.2019.118713.
  33. Co-pyrolysis kinetics and behaviors of kitchen waste and chlorella vulgaris using thermogravimetric analyzer and fixed bed reactor / L. Chen, Z. Yu, S. Fang [and others] // Energy Conversion and Management. – 2018. – Vol. 165. – P. 45–52. – DOI 10.1016/j.enconman.2018.03.042.
  34. Özsin, G. TGA/MS/FT-IR study for kinetic evaluation and evolved gas analysis of a biomass/PVC co-pyrolysis process / G. Özsin, A.E. Pütün // Energy Conversion and Management. – 2019. – Vol. 182. – P. 143–153. – DOI 10.1016/j.enconman.2018.12.060.
  35. Stepwise pyrolysis of mixed plastics and paper for separation of oxygenated and hydrocarbon condensates / N. Sophonrat, L. Sandström, I.N. Zaini, W. Yang // Appl Energy. – 2018. – Vol. 229. – P. 314–325. – DOI 10.1016/j.apenergy.2018.08.006.

36. Upgrading gas and oil products of the municipal solid waste pyrolysis process by exploiting in-situ interactions between the volatile compounds and the char / N. Wang, K. Qian, D. Chen [and others] // *Waste Management*. – 2020. – Vol. 102. – P. 380–390. – DOI 10.1016/j.wasman.2019.10.056.
37. Ying-Hsi Chang. Comparative evaluation of RDF and MSW incineration / Y.-H. Chang, W.C. Chen, N.-B. Chang // *Journal of Hazardous Materials*. – 1998. – Vol. 58, Issues 1–3. – P. 33–45.
38. Environmental and economic aspects of production and utilization of RDF as alternative fuel in cement plants : a case study of Metro Vancouver Waste Management / B. Reza, A. Soltani, R. Ruparathna [and others] // *Resources Conservation & Recycling*. – 2013. – Vol. 81. – P. 105–114. – DOI 10.1016/j.resconrec.2013.10.009.
39. Thermogravimetric and calorimetric characteristics of alternative fuel in terms of its use in low-temperature pyrolysis / P. Stępień, J. Pulka, M. Serowik, A. Białowiec // *Waste And Biomass Valorization*. – 2019. – Vol. 10, № 6. – С. 1669-1677. – DOI 10.1007/s12649-017-0169-6.
40. Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization : Evaluation of RDF char fuel properties / C. Nobre, C. Vilarinho, O. Alves [and others] // *Energy*. – 2019. – Vol. 181. – P. 66–76. – DOI 10.1016/j.energy.2019.05.105.
41. Черп, О.М. Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход / О.М. Черп, В.Н. Винниченко. – Москва : Эколайн, 2000. – 48 с.
42. Бабанин, И.В. Отходы в странах Европейского союза: статистика и динамика / И.В. Бабанин // *Твердые бытовые отходы*. – 2011. – № 6. – С. 68–71.
43. Assessing the composition of municipal solid waste in Wales / S.J. Burnley, R. Flowerdew, J.C. Ellis [and others] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2007. – Vol. 49. – P. 264–283. – DOI 10.1016/j.resconrec.2006.03.015.

44. Eurostat Statistics Explained 2021 year : website, 2021– . – URL: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal\\_waste\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics) (дата обращения: 20.01.2021).
45. Confederation of European Waste-to-Energy Plants : website, 2018– . – URL: <https://www.cewep.eu/municipal-waste-treatment-2018/> (дата обращения: 20.01.2021).
46. Михайлова, Н.В. Европейский опыт переработки отходов / Н.В. Михайлова // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 2009. – № 1. – С. 73–78.
47. Waste-to-energy status in Serbia / Bajić Bž, S.N. Dodić, D.G. Vučurović [and others] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 50. – P. 1437–1444. – DOI 10.1016/j.rser.2015.05.079.
48. Kalyani, K.A. Waste to energy status in India: a short review / K.A. Kalyani, K.K. Pandey // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 31. – P. 113–120. – DOI 10.1016/j.rser.2013.11.020.
49. Stehlík, P. Contribution to advances in waste-to-energy technologies / P. Stehlík // Journal of Cleaner Production. – 2009. – Vol. 17. – P. 919–931. – DOI 10.1016/j.jclepro.2009.02.011.
50. Green waste to biogas: renewable energy possibilities for Thailand's green markets / G. Ali, V. Nitivattananon, S. Abbas, M. Sabir // Renew Sustain Energy Rev. – 2012. – V. 16. – P. 5423–5429. – DOI 10.1016/j.rser.2012.05.021.
51. Economic analysis of waste-to-energy industry in China / X.-G. Zhao, G.-W. Jiang, A. Li, L. Wang // Waste Management. – 2016. – Vol. 48. – P. 604–618. – DOI 10.1016/j.wasman.2015.10.014.
52. Rada, E.C. Energy from municipal solid waste / E.C. Rada // WIT Trans Ecol Environ. – 2014. – Vol. 190. – P. 945–957. – DOI 10.2495/EQ140892.
53. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production / D. Pant, G.V. Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101, № 5. – P. 1533–1543.

54. Hilborn, D. Energy yields from a farm-based anaerobic digestion system / D. Hilborn / Ministry of agriculture FaRA. – Ontario, Canada, 2007.
55. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: opportunities and challenges / K.C. Surendra, D. Takara, A.G. Hashimoto, S.K. Khanal // Renewable & Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 31. – P. 846–859. – DOI:10.1016/j.rser.2013.12.015.
56. Use of digestate from a decentralized on-farm biogas plant as fertilizer in soils: an ecotoxicological study for future indicators in risk and life cycle assessment / A. Pivato, S. Vanin, R. Raga [and others] // Waste Management. – 2016. – Vol. 49. – P. 378–389.
57. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW / F. Tambone, P. Genevini, G. D'Imporzano, F. Adani // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100, № 12. – P. 3140–3142. – DOI 10.1016/j.biortech.2009.02.012.
58. Enhancement of gasification and liquefaction during fast co-pyrolysis of cedar wood and polyethylene through control of synergistic interactions / Kasataka K., Kumagai S., Kameda T. [and others] // Bioresource Technology Reports. – 2020. – Vol. 11, September. – P. 100431. – DOI 10.1016/j.biteb.2020.100431.
59. Kumar, A. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste / A. Kumar, S.R. Samadder // Waste Management. – 2017. – Vol. 69. – P. 407–422. – DOI 10.1016/j.wasman.2017.08.046.
60. Waste incineration with production of clean and reliable energy / M. Pavlas, M. Touš, P. Klimek, L.J.C.T. Bébar // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2011. – Vol. 13. – P. 595–605. – DOI 10.1007/s10098-011-0353-5.
61. Михайлова, Н.В. Европейский опыт переработки отходов / Н.В. Михайлова // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 2009. – № 1. – С. 73–78.

62. Kothari, R. Waste-to-energy: a way from renewable energy sources to sustainable development / R. Kothari, V.V. Tyagi, A. Pathak // *Renewable & Sustainable Energy Reviews* *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14. – P. 3164–3170.
63. Arafat, H.A. Modeling and comparative assessment of municipal solid waste gasification for energy production / H.A. Arafat, K. Jijakli // *Waste Management*. – 2013. – Vol. 33. – P. 1704–1713. – DOI 10.1016/j.wasman.2013.04.008.
64. Higman, C. Chapter 11-gasification / C. Higman // *Combustion engineering issues for solid fuel systems* / B.G. Miller, D.A. Tillman. - Burlington : Academic Press, 2008. – P. 423–468. – DOI 10.1016/B978-0-12-373611-6.X0001-8.
65. Assessing the gasification performance of biomass: a review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation / A.A. Ahmad, N.A. Zawawi, F.H. Kasim [and others] // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 53 – P. 1333–1347. – DOI 10.1016/j.rser.2015.09.030.
66. Chapter 14 : Gasification Technologies And Their Energy Potentials / Y. Zhang, Y. Cui, P. Chen [and others] // *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* / edited by: M.J. Taherzadeh, K. Bolton, J. Wong [and others]. – [Without a place], 2019. – P. 193–206.
67. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review / Y. Zhang, Y. Cui, S. Liu [and others] // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 297. – Art. 122480. – DOI 10.1016/j.biortech.2019.122480.
68. Lombardi, L. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste / L. Lombardi, E. Carnevale, A. Corti // *Waste Management*. – 2015. – Vol. 37. – P. 26–44. – DOI 10.1016/j.wasman.2014.11.010.

69. Ruth, L.A. Energy from municipal solid waste: a comparison with coal combustion technology / L.A. Ruth // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1998. – Vol. 24. – P. 545–564.
70. Шубов, Л.Я. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе) : учебник / Л.Я. Шубов, М.Е. Ставропольский, Д.В. Шехирев. – Москва : ГОУВПО МГУС, 2006. – 246 с.
71. Qian, G.R. Properties of MSW fly ash calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization solidification on heavy metals / G.R. Qian, J. Shia, Y.L. Caoa [and others] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 152. – P. 196–203.
72. Исидоров, В.А. Введение в химическую экотоксикологию : учебное пособие / В.А. Исидоров. – Санкт-Петербург : Химиздат, 1999. – 141 с. – ISBN 5-7245-1149-5.
73. Ivshin, V.P. Dioxin And Dioxsin-Like Compounds: Paths Of Formation, Properties And Methods Of Degradation : monograph / V.P. Ivshin, R.V. Polushin ; Mari State University. – Yoshkar-ola : [without a publisher], 2005. – 320 с.
74. Федоров, Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы : монография / Л.А. Федоров ; Российская АН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. – Москва : Наука, 1993. – 266 с. – ISBN 5-02-001674-8.
75. V.K.C. Lee. PCDD/PCDF reduction by the co-combustion process / V.K.C. Lee, W.-H. Cheung, G. McKay // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 70. – P. 682–688. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2007.06.072.
76. Griffin, R.D. A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion / R.D. Griffin // *Chemosphere*. – 1986. – Vol. 15. – P. 1987–1990.
77. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash / L. Stieglitz, H. Vogg, G. Zwick [and others] //

- Chemosphere. – 1991. – Vol. 23. – P. 1255–1264. – DOI:10.1016/0045-6535(91)90150-C.
78. Evidence for a unified pathway of dioxin formation from aliphatic hydrocarbons / P.H. Taylor, S.S. Sidhu, W.A. Rubey [and others] // Symposium (International) on Combustion. – 1998. – Vol. 2, Issue 2. – P. 1769–1775.
  79. J.Y. Ryu. Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin vapor by copper (II) chloride / J.Y. Ryu, J.A. Mulholland, B. Chu // Chemosphere. – 2003. – Vol. 51. – P. 1031–1039. – DOI:10.1016/S0045-6535(02)00844-5.
  80. Potential role of chlorination on pathways in PCDD/F formation in a municipal waste incinerator / J.Y. Ryu, J.A. Mulholland, J.E. Dunn [and others] // Environmental Science & Technology. – 2004. – Vol. 3. – P. 5112-5119.
  81. Prediction of polychlorinated dibenzofuran congener distribution from gas-phase phenol condensation pathways / J.Y. Ryu, J.A. Mulholland, J.E. Oh [and others] // Chemosphere. – 2004. – Vol. 55. – P. 1447–1455. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2004.01.002.
  82. Naikwadi, K.P. Mechanism of formation of PCDD/PCDF in industrial-waste incineration and a method of prevention of their formation / K.P. Naikwadi, I.D. Albrecht, F.W. Karasek // Chemosphere. – 1993. – Vol. 27. – P. 335-342.
  83. Hiraoka, M. Source control technologies in MSW incineration plants / M. Hiraoka, S. Okajima // Organohalogen Compd. – 1994. – Vol. 19. – P. 275–291.
  84. Weber, R. PCDD/PCDF formation in fluidized bed incineration / R. Weber, H. Hagenmaier // Chemosphere. – 1999. – Vol. 38. – P. 2643–2654.
  85. Wikstrom, E. The influence of level and chlorine source on the formation of mono-to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls during combustion of an artificial municipal waste / E. Wikstrom, S. Marklund // Chemosphere. – 2001. – Vol. 43. – P. 227–234. – DOI 10.1016/S0045-6535(00)00155-7.

86. Hatanaka, T. Effects of copper chloride on formation of polychlorinated dibenzofurans in model waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor / T. Hatanaka, T. Imagawa, M. Takeuchi // *Chemosphere*. – 2002. – Vol. 46. – P. 393–399.
87. Kulkarni, P.S. Dioxins sources and current remediation technologies — A review / P.S. Kulkarni, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso // *Environment International*. – 2008. – Vol. 34. – P. 139–153. – DOI 10.1016/J.ENVINT.2007.07.009.
88. McKay, G. Dioxin characterisation, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review / G. McKay // *Chemical Engineering Journal*. – 2002. – Vol. 86. – P. 343–368. – DOI 10.1016/S1385-8947(01)00228-5.
89. Горбачева, Л.А. Зарубежный опыт мусоросжигания / Л.А. Горбачева // *Энергия: экономика, техника, экология*. – 2009. – № 7. – С. 49–54.
90. Комплекс для термического удаления твердых и жидких опасных отходов / Д.И. Кофман, М.М. Востриков, А.В. Антоненко, В.В. Алексеев // *Экология производства*. – 2009. – № 9. – С. 42–45.
91. Ивлеев, А.В. Куда девать бытовые отходы? Предлагаем решение / А.В. Ивлеев, И.Н. Новикова // *Твердые бытовые отходы*. – 2011. – № 6. – С. 26–28.
92. Бернадинер, И.М. Обезвреживание опасных отходов: выбор оптимальной технологии / И.М. Бернадинер // *Твердые бытовые отходы*. – 2010. – № 9. – С. 20–26.
93. Патент RU2265773 Российская Федерация, МПК F23, B1/16, G5/00, C04, B2/10. Способ и устройство для сжигания твердых бытовых отходов : № 2003114185/03 : заявл. 13.05.2003 : опубл. 10.12.2005. Бюл. № 34 / Арсентьев В.А. (RU), Петров А.В. (UA) ; заявитель ОАО «Механобр-техника» (RU). – 8 с.

94. Пурим, В.Р. Безотходная ТЭС на бытовом мусоре с использованием новой технологии горения / В.Р. Пурим // Теплоэнергетика. – 2009. – № 11. – С.25–29.
95. В «зеленое» будущее со шведскими технологиями. Avfall Sverige – Swedish Waste Management. // Твердые бытовые отходы.- № 2 (2010).- С. 58-64
96. В «зеленое» будущее со шведскими технологиями. Avfall Sverige – Swedish Waste Management. // Твердые бытовые отходы.- № 2 (2010).- С. 58-64
97. Михайлова Н.В., Феоктистов А.Ю. Термическая переработка отходов в цементной промышленности// Твердые бытовые отходы. - №2 (2009). – С. 30-34
98. Михайлова Н.В. Термическое обезвреживание отходов. В поиске осуществимых решений//Твёрдые бытовые отходы. - №3 (2009). – С. 14-20
99. J.L. Shie, J.P. Lin, C.Y. Chang, D.J. Lee, C.H. Wu. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium. // Resourc. Conserv. Recycl., 39 (2003), pp. 51-64
100. V. Chhabra, S. Bhattacharya, Y. Shastri. Pyrolysis of mixed municipal solid waste: Characterisation, interaction effect and kinetic modelling using the thermogravimetric approach. // Waste Manag., 90 (2019), pp. 152-167
101. M. Ganesapillai, P. Manara, A. Zabaniotou. Effect of microwave pretreatment on pyrolysis of crude glycerol–olive kernel alternative fuels. // Energy Convers. Manag., 110 (2016), pp. 287-295
102. A. Paukov, R. Magaril, E. Magaril. An investigation of the feasibility of the organic municipal solid waste processing by coking. // Sustainability, 11 (2019), p. 389
103. S. Yousef, J. Eimontas, N. Striūgas, M. Tatarants, M.A. Abdelnaby, S. Tuckute, L. Kliucininkas. A sustainable bioenergy conversion strategy for

- textile waste with self-catalysts using mini-pyrolysis plant. // *Energy Convers. Manag.*, 196 (2019), pp. 688-704
104. Q. Van Nguyen, Y.S. Choi, S.K. Choi, Y.W. Jeong, Y.S. Kwon. Improvement of bio-crude oil properties via co-pyrolysis of pine sawdust and waste polystyrene foam. // *J. Environ. Manage.*, 237 (2019), pp. 24-29
105. H. Hassan, B.H. Hameed, J.K. Lim. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene: Synergistic effect and product distributions. // *Energy*, 191 (2020), Article 116545
106. J. Gu, H. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, H. Yuan, Y. Chen. Co-pyrolysis of xylan and high-density polyethylene: Product distribution and synergistic effects. // *Fuel*, 267 (2020), Article 116896
107. D. Chen, K. Cen, X. Cao, J. Zhang, F. Chen, J. Zhou. Upgrading of bio-oil via solar pyrolysis of the biomass pretreated with aqueous phase bio-oil washing, solar drying, and solar torrefaction. // *Bioresour. Technol.*, 305 (2020), Article 123130
108. W. Mateo, H. Lei, E. Villota, M. Qian, Y. Zhao, E. Huo, Q. Zhang, X. Lin, C. Wang, Z. Huang. Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-ject fuel production from biomass and waste plastics. // *Bioresour. Technol.*, 297 (2020), Article 122411
109. Close. X. Hu, M. Gholizadeh. Biomass pyrolysis; A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialization stage. // *J. Energy Chem.*, 39 (2019), pp. 109-143
110. V.C. Moreno, G. Iervolino, A. Tugnoli, V. Cozzani. Techno-economic and environmental sustainability of biomass waste conversion based on thermocatalytic reforming. // *Waste Manag.*, 101 (2020), pp. 106-115
111. Y. Yi, Z. Huang, B. Lu, J. Xian, E.P. Tsang, W. Cheng, J. Fang, Z. Fang. Magnetic biochar for environmental remediation: A review. // *Bioresour. Technol.*, 298 (2020), Article 122468

112. Close. A. Kumar, K. Saini, T. Bhaskar. Advances in design strategies for preparation of biochar based catalytic system for production of high value chemicals. // *Bioresour. Technol.*, 299 (2020), Article 122564
113. J.S. Lu, J.S. Chang, D.J. Lee. Adding carbon-based materials on anaerobic digestion performance: a mini-review. // *Bioresour. Technol.*, 300 (2020), Article 122696
114. X. Sun, H.K. Atiyeh, M. Li, Y. Chen. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. // *Bioresour. Technol.*, 295 (2020), Article 122252
115. Ashiq Ahamed, Lili Liang, Wei Ping Chan. In situ catalytic reforming of plastic pyrolysis vapors using MSW incineration ashes // *Environmental Pollution* Volume 276, 1 May 2021, 116681
116. J. Eke, A.V. Bridgwater, J.A. Onwudili. Energy Recovery by Fast Pyrolysis of Pre-treated Trommel Fines Derived from a UK based MSW // *Material Recycling Facility J. Energy Institute*. In Press. (2020), 10.1016/j.joei.2020.04.016
117. N. Wang, D. Chen, U. Arena, P. He. Hot char-catalytic reforming of volatiles from MSW pyrolysis // *Appl. Energy*, 191 (2017), pp. 111-124, 10.1016/j.apenergy.2017.01.051
118. Y. Wang, Q. Wu, D. Duan, R. Ruan, Y. Liu, L. Dai, Y. Zhou, Y. Zhao, S. Zhang, Z. Zeng, L. Jiang, Z. Yu. Ex-situ catalytic upgrading of vapors from fast microwave-assisted co-pyrolysis of *Chromolaena odorata* and soybean soapstock. // *Bioresour. Technol.*, 261 (2018), pp. 306-312
119. P. Stępień, J. Pulka, M. Serowik, A. Białowiec. Thermogravimetric and calorimetric characteristics of alternative fuel in terms of its use in low-temperature pyrolysis. // *Waste Biomass Valor.*, 10 (2019), pp. 1669-1677
120. G. Ali, J. Nisar, M. Iqbal, A. Shah, M. Abbas, M.R. Shah, U. Rashid, I.A. Bhatti, R.A. Khan, F. Shah. Thermo-catalytic decomposition of polystyrene waste: Comparative analysis using different kinetic models. // *Waste Manage. Res.*, 38 (2020), pp. 202-212

121. K. Tekin, S. Ucar, S. Karagöz. Influence of co-pyrolysis of waste tetra pak with waste motor oil on product distribution and properties for fuel application. // *Energy Fuels*, 33 (2019), pp. 11101-11112
122. A. Veses, O. Sanahuja-Parejo, M.S. Callén, R. Murillo, T. García. A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels. // *Waste Manag.*, 101 (2020), pp. 171-179
123. J.A. Onwudili, C. Muhammad, P.T. Williams. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. // *J. Energy Inst.*, 92 (2019), pp. 1337-1347
124. D. Tokmurzin, B. Kuspangaliyeva, B. Aimbetov, B. Abylkhani, V. Inglezakis, E.J. Anthony, Y. Sarbassov. Characterization of solid char produced from pyrolysis of the organic fraction of municipal solid waste, high volatile coal and their blends. // *Energy*, 191 (2020), Article 116562
125. N. Ren, Y. Tang, M. Li. Mineral additive enhanced carbon retention and stabilization in sewage sludge-derived biochar. // *Process Saf. Environ. Prot.*, 115 (2018), pp. 70-78
126. H.M. Kadlimatti, B.R. Mohan, M.B. Saidutta. Bio-oil from microwave assisted pyrolysis of food waste-optimization using response surface methodology. // *Biomass Bioenergy*, 123 (2019), pp. 25-33
127. S. Al Arni. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. // *Renew. Energy*, 124 (2018), pp. 197-201
128. A. Veses, O. Sanahuja-Parejo, M.S. Callén, R. Murillo, T. García. A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels // *Waste Manag.*, 101 (2020), pp. 171-179
129. F. Sotoudehnia, Rabiou A. Baba, A. Alayat, A.G. McDonald. Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 145 (2020), Article 104722

130. L. Quesada, M. Calero, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, G. Blázquez. Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste // *Energy*, 186 (2019), Article 115874
131. D. Tokmurzin, B. Kuspangaliyeva, B. Aimbetov, B. Abylkhani, V. Inglezakis, E.J. Anthony, Y. Sarbassov. Characterization of solid char produced from pyrolysis of the organic fraction of municipal solid waste, high volatile coal and their blends // *Energy*, 191 (2020), Article 116562
132. T. Lee, J.I. Oh, T. Kim, D.C.W. Tsang, K.H. Kim, J. Lee, E.E. Kwon. Controlling generation of benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in thermolysis of polyvinyl chloride in CO<sub>2</sub> // *Energy Convers. Manag.*, 164 (2018), pp. 453-459
133. N. Wang, K. Qian, D. Chen, H. Zhao, L. Yin. Upgrading gas and oil products of the municipal solid waste pyrolysis process by exploiting in-situ interactions between the volatile compounds and the char // *Waste Manag.*, 102 (2020), pp. 380-390
134. Y. Chai, N. Gao, M. Wang, C. Wu. H<sub>2</sub> production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C // *Chem. Eng. J.*, 382 (2020), Article 122947
135. W. Wang, K. Sun, M. Ali, X. Liu, Q. Huang. Copyrolysis behavior of xylan and polyvinyl chloride plastic // *Energy Fuels*, 33 (2019), pp. 8727-8734
136. da Silva Filho V.F., Batistella L., Alves J.L.F., da Silva J.C.G., Althoff C.A., Moreira R.d.F.P.M., José H.J. 2019. Evaluation of gaseous emissions from thermal conversion of a mixture of solid municipal waste and wood chips in a pilot-scale heat generator // *Renew. Energy* 141, 402–410.
137. J.A. Onwudili, C. Muhammad, P.T. Williams. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals // *J. Energy Inst.*, 92 (2019), pp. 1337-1347
138. J.A. Onwudili, C. Muhammad, P.T. Williams. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a

- simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals // *J. Energy Inst.*, 92 (2019), pp. 1337-1347
139. M. Ayiania, E. Terrell, A. Dunsmoor, F.M. Carbajal-Gamarra, M. Garcia-Perez. Characterization of solid and vapor products from thermochemical conversion of municipal solid waste woody fractions // *Waste Manag.*, 84 (2019), pp. 277-285
140. J.T. Fox, A.N. Zook, J. Freiss, B. Appel, J. Appel, C. Ozsuer, M. Sarac. Thermal conversion of blended food production waste and municipal sewage sludge to recoverable products // *J. Clean. Prod.*, 220 (2019), pp. 57-64
141. C. Nobre, C. Vilarinho, O. Alves, B. Mendes, M. Gonçalves. Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties // *Energy*, 181 (2019), pp. 66-76
142. D.A. Agar, M. Kwapinska, J.J. Leahy. Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution. // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018), pp. 35874-35882
143. J.A. Onwudili, C. Muhammad, P.T. Williams. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. // *J. Energy Inst.*, 92 (2019), pp. 1337-1347
144. F. Wang, P. Wang, A. Raheem, G. Ji, M.Z. Memon, Y. Song, M. Zhao. Enhancing hydrogen production from biomass pyrolysis by dental-waste-derived sodium zirconate. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 23846-23855
145. W.Z. Cai, P.P. Liu, B. Chen, H.R. Xu, Z.J. Liu, Q. Zhou, F.Y. Yu, M.L. Liu, M.N. Chen, J. Liu, M. Ni. Plastic waste fuelled solid oxide fuel cell system for power and carbon nanotube cogeneration. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 1867-1876

146. Y. Chai, N. Gao, M. Wang, C. Wu. H<sub>2</sub> production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C. // *Chem. Eng. J.*, 382 (2020), Article 122947
147. L. Quesada, M. Calero, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, G. Blázquez. Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. // *Energy*, 186 (2019), Article 115874
148. S.M. Al-Salem. Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). // *Process Saf. Environ. Protect.*, 127 (2019), pp. 171-179
149. F. Sotoudehnia, Rabiou A. Baba, A. Alayat, A.G. McDonald. Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard. // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 145 (2020), Article 104722
150. S. Yousef, J. Eimontas, N. Striūgas, M. Tatarants, M.A. Abdelnaby, S. Tuckute, L. Kliucininkas. A sustainable bioenergy conversion strategy for textile waste with self-catalysts using mini-pyrolysis plant. // *Energy Convers. Manag.*, 196 (2019), pp. 688-704
151. S.S. Lam, W.A. Wan Mahari, Y.S. Ok, W. Peng, C.T. Chong, N.L. Ma, H.A. Chase, Z. Liew, S. Yusup, E.E. Kwon, D.C.W. Tsang. Microwave vacuum pyrolysis of waste plastic and used cooking oil for simultaneous waste reduction and sustainable energy conversion: Recovery of cleaner liquid fuel and techno-economic analysis. // *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 115 (2019), Article 109359
152. W. Wang, K. Sun, M. Ali, X. Liu, Q. Huang. Copyrolysis behavior of xylan and polyvinyl chloride plastic. // *Energy Fuels*, 33 (2019), pp. 8727-8734
153. M. Ayiania, E. Terrell, A. Dunsmoor, F.M. Carbajal-Gamarra, M. Garcia-Perez. Characterization of solid and vapor products from thermochemical conversion of municipal solid waste woody fractions. // *Waste Manag.*, 84 (2019), pp. 277-285
154. Ayesha Tariq Sipra, Ningbo Gao, Haris Sarwar, Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW

- components and catalysts // *Fuel Processing Technology*, Volume 175, 2018, P 131-147, ISSN 0378-3820.
155. Q. Z., J. C., T.J. W., Y. X., Review of biomass pyrolysis oil properties and up-grading research // *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 87–92.
156. İ. Demiral, S. Şensöz, The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse) // *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8002–8007.
157. X. Hao, L. Guo, X. Mao, X. Zhang, X. Chen, Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water, *Int. J. // Hydrog. Energy* 28 (2003) 55–64.
158. M. He, Z. Hu, B. Xiao, J. Li, X. Guo, S. Luo, F. Yang, Y. Feng, G. Yang, S. Liu, Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): influence of catalyst and temperature on yield and product composition // *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (1) (2009) 195–203.
159. T. Namioka, A. Saito, Y. Inoue, Y. Park, T.-j. Min, S.-a. Roh, K. Yoshikawa, Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst // *Appl. Energy* 88 (2011) 2019–2026
160. M. Usman, T. Alaje, V. Ekwueme, T. Adekoya, Catalytic degradation of water sachet waste (LDPE) using mesoporous silica KIT-6 modified with 12-tungstophosphoric acid // *Pet. Coal* 54 (2) (2012) 85–90.
161. G.D.I. Puente, C. Klocker, U. Sedran, Conversion of waste plastics into fuels recycling polyethylene in FCC // *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 279–285.
162. K.H. Lee, Composition of aromatic products in the catalytic degradation of the mixture of waste polystyrene and high-density polyethylene using spent FCC catalyst, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1284–1289.
163. M. Olazar, G.E. Lopez, R. Aguado, J. Bilbao, Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 359–365.

164. W.Z. Cai, P.P. Liu, B. Chen, H.R. Xu, Z.J. Liu, Q. Zhou, F.Y. Yu, M.L. Liu, M.N. Chen, J. Liu, M. Ni. Plastic waste fuelled solid oxide fuel cell system for power and carbon nanotube cogeneration. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 1867-1876
165. Muhammad Irfan, Aimin Li, Lei Zhang, Guozhao Ji, Yuan Gao. Catalytic gasification of wet municipal solid waste with HfO<sub>2</sub> promoted Ni-CaO catalyst for H<sub>2</sub>-rich syngas production // *Fuel* Volume 286, Part 2, 15 February 2021, 119408
166. X. Lin, L. Kong, H. Cai, Q. Zhang, D. Bi, W. Yi. Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high density polyethylene using TGA and Py-GC/MS. // *Fuel Process. Technol.*, 191 (2019), pp. 71-78
167. R. Yuan, S. Yu, Y. Shen. Pyrolysis and combustion kinetics of lignocellulosic biomass pellets with calcium-rich wastes from agro-forestry residues. // *Waste Manag.*, 87 (2019), pp. 86-96
168. J. Ma, J. Liu, J. Song, T. Tang. Pressurized carbonization of mixed plastics into porous carbon sheets on magnesium oxide. // *RSC Adv.*, 8 (2018), pp. 2469-2476
169. Y. Zheng, L. Tao, X. Yang, Y. Huang, C. Liu, Z. Zheng. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 133 (2018), pp. 185-197
170. L. Chen, Z. Yu, J. Liang, Y. Liao, X. Ma. Co-pyrolysis of chlorella vulgaris and kitchen waste with different additives using TG-FTIR and Py-GC/MS. // *Energy Convers. Manag.*, 177 (2018), pp. 582-591
171. M. Rehan, R. Miandad, M. Barakat, I. Ismail, T. Almeelbi, J. Gardy, A. Hassanpour, M. Khan, A. Demirbas, A. Nizami, Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil, // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119 (2017) 162–175.
172. I.M. Gandidi, M.D. Susila, A. Mustofa, N.A. Pambudi, Thermal-catalytic cracking of real MSW into bio-crude oil, *J. Energy Inst.* (2016) 1–7.

173. M. He, B. Xiao, S. Liu, Z. Hu, X. Guo, S. Luo, F. Yang. Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts. // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 87 (2010), pp. 181-187
174. O. Tursunov, A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas. production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW), Ecology Energy. 69 (2014), pp 104-189.
175. Управление экологии и природных ресурсов Липецкой области: официальный сайт.- Липецк, 2019 - URL: [http://ekolip.ru/territorialnaya-skhem-a-obrashcheniya-s-otkhodami.php?clear\\_cache=Y](http://ekolip.ru/territorialnaya-skhem-a-obrashcheniya-s-otkhodami.php?clear_cache=Y) (дата обращения: 20.01.2021).
176. Статистический бюллетень "Предположительная численность населения Российской Федерации до 2035 года" [Электронный ресурс] / Федеральная служба государственной статистики URL: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13285> (дата обращения: 20.12.2020)
177. Систер В.Г., Мирный А.Н., Скворцов Л.С., Абрамов Н.Ф., Никогосов Х.Н. Твердые бытовые отходы (сбор, транспорт и обезвреживание). Справочник. – М.: АКХ им. К.Д. Панфилова, 2001 г
178. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России: официальный сайт. – Москва. – Обновляется в течение суток. – URL: <http://government.ru> (дата обращения: 19.05.2019).
179. ГОСТ Р 54232-2010. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Топливо твердое из бытовых отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 2. Общая влага. Ускоренный метод: дата введения 2012-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 8 с.

180. ГОСТ 33511-2015. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Топливо твердое из бытовых отходов. Определение зольности: дата введения 2017-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 12 с
181. Вторичная переработка пластмасс/ под ред. Ф. Ла Мантиа, пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – Спб.: Профессия, 2006.- 400 с
182. L. Sorum Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes/ L. Sorum, M.G. Gronli, J. E. Hustad //Fuel. - 2001. -V 8. - P.1217-1227
183. W.K. Buah. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste/W.K. Buah, A.M. Cunliffe, P. T. Williams// -TrnsIChemE, Hart B, Process Safety andEnvironmental Protection.- 2007.- V 85 (B5). - P. 450-457
184. M. Muthuraman. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis/ M. Muthuraman, T. Namioka, K.Yoshikawa// Applied Energy. – 2010.- V 87.- P.141–148
185. I. Velghe. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products/ I. Velghe, R. Carleer, J. Yperman, S. Schereurs// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.- 2011.- V92. - P. 366-375
186. Балан Р.К. Термодинамический анализ огневой переработки твердых бытовых отходов/Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук. // Ысык-кульский государственный университет им. К.Тыныстанова. - Каракол , 2010.- 150 с.
187. Коровин И. О. Исследование пиролизной утилизации углеродсодержащих твердых бытовых отходов/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук// Тюменский государственный нефтегазовый университет. – Тюмень, 2003. – 159 с.
188. I.-S. Antonopoulos. Development of an innovative 3-stage steady-bed gasifier for municipal solid waste and biomass/ I.-S. Antonopoulos , A.

- Karagiannidis , L. Elefsiniotis , G. Perkoulidis , A. Gkouletsos// Fuel Processing Technology.- 2011. - V 92.- P. 2389– 2396
189. T.Malkow. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal //Waste Management .- 2004. – V 24.- P. 53–79
190. Бажан П.И. Справочник по теплообменным аппаратам./ Бажан П.И., Каневец Г.Е, Селиверстов В.М. - М.: Машиностроение, 1989.- 365 с.
191. Исаченко В.А. Теплопередача. - М.: Энергоатомиздат, 1981.- 417 с
192. Кириллов П.Л. Справочник по теплогидравлическим расчетам./ Кириллов П.Л., Юрьев Ю.С., Бобков В.П. - М.: Энергоатомиздат, 1990.-360 с.
193. Калинин Э.К. Интенсификация теплообмена в каналах./ Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Ярхо С.А.- М.: Машиностроение, 1990.- 208 с.
194. M.S. Abbas-Abadi, M.N. Haghghi, H. Yeganeh, A.G. McDonald, Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products, J. Anal. Appl. Pyrolysis 109 (2014) 272–277.
195. F. Ateş, N. Miskolczi, N. Borsodi, Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties, Bioresour. Technol. 133 (April 2013) 443–454.
196. W. Sriningsih, M.G. Saerodji, W. Trisunaryanti, R. Armunanto Triyono, I.I. Falah, Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo metals, Procedia Environ Sci 20 (2014) 215–224
197. S.J. Burnley, R. Flowerdew, J.C. Ellis, A.J. Poll, H. Prosser Assessing the composition of municipal solid waste in Wales. //Resources, Conservation and Recycling.-№ 49 (2007).- P.264–283
198. S.J. Burnley A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom// Waste Management.-№ 27 (2007).-P. 1274–1285
199. L. Sokka, R. Antikainen, P. E. Kauppi Municipal solid waste production and compositionin Finland—Changes in the period 1960–2002 and prospects

- until 2020 . // Resources, Conservation and Recycling.-№ 50 (2007).-P. 475–488.
200. E. den Boer, A. Jełdrczak, Z. Kowalski, J. Kulczycka, R. Szpadt A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland.// Waste Management.- №30 (2010).-P. 369–377.
201. В.Г.Петров, А.А.Чечина Линии сортировки мусора. Перспективы применения. – Ижевск: Издательство Института прикладной механики. УрО РАН, 2005.- 112 с.
202. S.J. Burnley A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom// Waste Management.-№ 27 (2007).-P. 1274–1285
203. Российская Федерация. Законы. О предельных единых тарифах на услугу по обращению с ТКО. Постановление №22/4 от 26.06.2019 г. о внесении изменений в постановление №54/3 от 20.12.2018г : [принят Управлением энергетики и тарифов Липецкой области 26 июня 2019]. – Липецк, 2019 г.
204. Российская Федерация. Законы. Об установлении нормативов накопления ТКО в Липецкой области. Приказ о внесении изменения в приказ от 09.02.2017г : [принят Управлением жилищно-коммунального хозяйства Липецкой области 9 февраля 2017 г.]. – Липецк, 2017 г.
205. Оборудование для утилизации отходов: официальный сайт ООО «ПиролизЭко» – Коломна. – Обновляется в течение суток. – URL: [pirolizeco.ru/utilizaciya-tbo](http://pirolizeco.ru/utilizaciya-tbo) (дата обращения: 19.02.2021)
206. Modelling of the biomass/rdf gasification process in an updraft reactor / N. Cerone, L. Contuzzi, D. Barisano, G. Bracio// Conference: Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, - Italy. – 2008, -, P 8.
207. Кривошеин В.Г. Оценка энергетического потенциала ТБО на примере г. Перми [Текст] // Экология и промышленность России. – 2009. – № 1. – С. 45–47.

208. Municipal solid waste to energy conversion processes. / Young G.C. // Economic, technical, and renewable comparisons. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010 – 398 p.
209. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 3 solid recovered fuel produced from municipal solid waste / M. Nasrullah, P. Vainikka, J. Hannula, M. Hurme, J. Karki // Waste Management & Research. – 2015. – Vol. 33 (2). – P. 146–156.
210. Waste treatment and disposal. / Williams P.T. // Chichester: John Wiley & Sons Ltd, - 2005. – P. 388.
211. Соломин И.А. Состав и свойства твердых коммунальных отходов, учитываемые при выборе технических методов обращения с отходами./ Соломин И.А., Афанасьева В.И // Природообустройство. - 2017. - №3. – С. 82-90.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Протокол испытания удельной теплоты сгорания топлива из остаточной части ТКО после сортировки на мусоросортировочной станции.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ  
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
РОССТАНДАРТ



Федеральное государственное  
унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт  
метрологии им. Д.И.Менделеева»

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19  
Тел.: (812) 251-76-01, факс: (812) 713-01-14  
e-mail: info@vniim.ru, http://www.vniim.ru  
ОКПО 02566450, ОГРН 1027810219007  
ИНН/КПП 7809022120/783901001

22.05.2012 № 2414-3

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

для НИИ ЛГТУ  
г. Липецк, ул. Московская, 30

ПРОТОКОЛ ИЗМЕРЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ  
АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА  
№ 2414-22.05.2012/Alternative Polymer Fuel –Q-19

Определяемая физическая величина*	Значение физической величины	
	кДж/кг	ккал/кг
Удельная энергия сгорания в бомбе, $Q_b^a$	36276,42	8664,47
	29278,80	6993,12
	28258,83	6749,51
	29021,19	6931,59
Среднее арифметическое значение удельной энергии сгорания в бомбе, $\bar{Q}_b^a$	<b>30709</b>	<b>7335</b>

\* - см. дополнительные сведения на обороте

Дата: 22 мая 2012 г.

Руководитель лаборатории калориметрии  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»  Е.Н. Корчагина

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Исследуемое вещество – альтернативное полимерсодержащее топливо, предоставленное для анализа НИИ ЛГТУ (г. Липецк).

Аттестация по удельной энергии сгорания проведена на бомбовом калориметре Тантал ТА-5 фирмы ЗАО «ИНПК «РЭТ» (г. Москва). Свидетельство о поверке № 2414/1740-043206 от 17.04.12.

Вещество сжигалось в калориметрической бомбе постоянного объема в среде чистого кислорода, содержащего не более 0,001 % азота (ТУ 6-21-10-83) при начальном давлении  $2,94 \cdot 10^6$  Па (30 атм.) и температуре 298 К.

Исследуемое вещество сжигалось в кварцевом тигле в соответствии с ГОСТ 147-95 (ISO 1928-76) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания». Поскольку исходный образец во время проведения опыта разлетается по стенкам и дну бомбы (опыт 1455), было принято решение проводить сжигание пробы в специальных мешочках из пленки с известной удельной энергией сгорания, равной  $(46273 \pm 20)$  кДж/кг.

В продуктах сгорания зафиксировано наличие несгораемого твердого остатка на дне тигля – окалины (см. табл. 1).

*Большие расхождения между результатами могут быть обусловлены значительной неоднородностью исходного образца.*

Таблица 1 – Обобщенные результаты измерений удельной энергии сгорания альтернативного полимерсодержащего топлива

№ опыта	Масса пробы, г	Масса мешочка, г	Удельная энергия сгорания в бомбе			Масса несгоревшего остатка	
			$Q_b^a$ , кДж/кг	$\bar{Q}_b^a$ ср. арифм.		г	в % от массы образца
				кДж/кг	ккал/кг		
1455	0,72935	—	25224,61	—	—	0,11938	16,37
1456	0,74579	0,19202	36276,42	<b>30708,81</b>	<b>7334,67</b>	0,08505	11,40
1457	0,93973	0,19186	29278,80			0,20086	21,37
1458	0,76254	0,17377	28258,83			0,09977	13,08
1459	0,84567	0,18012	29021,19			0,21831	25,82

\* Обозначения по ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170-77) Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.

В результате проведенных опытов была определена удельная энергия сгорания в бомбе ( $Q_b^a$ ).

Обычно под калорийностью (теплотой сгорания) топлива понимают низшую удельную энергию сгорания. Однако для дальнейших пересчетов на высшую ( $Q_s^a$ ), а затем на низшую ( $Q_i^a$ ) удельную энергию сгорания по п.п. 7.2.2, 7.2.3. ГОСТ 147-95 требуется наличие следующих характеристик, влияющих на конечный результат (информация о которых заказчиком не предоставлена):

- массовая доля общей серы в испытуемом продукте:  $S^a$ , %;
- массовая доля водорода в испытуемом продукте:  $H^a$ , %.

Дата начала и завершения измерений: 21-22 мая 2012 г.

Ответственный исполнитель

н.с. лаб. калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»  Ермакова Е.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Акт внедрения результатов научных разработок Хоперского Р.И. на предприятии АО «ЭкоПром-Липецк»

## АКТ

## Внедрения результатов

научных разработок старшего преподавателя Хоперского Р.И.

Мы, нижеподписавшиеся, директор Завода по переработке ТКО АО «ЭкоПром-Липецк», Хоперский С.В., кандидат химических наук, доцент Бондаренко А.В., старший преподаватель Липецкого государственного технического университета Хоперский Р.И., составили настоящий акт о том, что на заводе по переработке ТКО по ул. Юношеская, 50 г. Липецка была апробирована методика подготовки твердого брикетированного топлива из горючих фракций «хвостов» сортировки ТКО, разработанная в рамках диссертационной работы Хоперского Р.И. «Энергоэффективная утилизация «хвостов» сортировки ТКО с получением твёрдого и газообразного топлива», представленной на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ». На сегодняшний момент выполнена и согласована предпроектная разработка линии по изготовлению твердого топлива из «хвостов» ТКО (SRF и RDF).

Исполнитель



Хоперский Р.И.

Директор Завода по переработке ТКО



АО «ЭкоПром-Липецк»

Хоперский С.В.



Научный руководитель



канд. хим. наук, доцент

Бондаренко А.В.